KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: E. ÜHLEIN, Frankfurt a. M. · Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Band 170 | Mai 1960 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

From Research Laboratory, Taubmans Industries Limited, St. Peters, N. S. W. (Australia)

Dintenfass, Leopold, Micro-Rheology of Pigment Dispersion by "Ball-Milling" in Non- Aqueous Media (with 26 figures in 41 details and 7 tables) 1

Aus dem Physiko-chemischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Werk Wuppertal-Elberfeld

Scholtan, W., Kolloidchemische Eigenschaften von Salzen basisch substituierter Xanthon- und Thioxanthonderivate (mit 9 Abbildungen und 7 Tabellen) 19

From the Chemistry Department, Agra College, Agra (Indien)

Bhatnagar, P. D. and *A. K. Bhattacharya,* Cataphoretic Velocity of Colloidal Particles of Lyophobic Sols under Constant Current. A New Setup to Measure the Boundary Movement under Constant Current (with 4 figures) 29

From the Chemistry Department, St. John's College, Agra (Indien)

Mukerjee, L. N. and *S. N. Srivastava,* A Study of Olive Oil Emulsions with Solid Stabilizers (with 2 tables) 32

From the Chemistry Dept., Muslim University Aligarh (India)

Malik, Wahid U. and *S. Anwar Ali,* Studies on Tungstate Gels. Part I. Time of Setting of Ferric Tungstate Gel and Variations in Viscosity, Conductivity and Hydrogen Ion Concentration During Sol-Gel Transformation (with 3 figures in 5 details and 3 tables) 35

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 63 Abbildungen in 86 Einzeldarstellungen und 31 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Department of Colloid Science, University of Cambridge, Cambridge (England)

Ottewill, R. H. and *A. Watanabe*, Studies of the Mechanism of Coagulation. Part I. The Stability of Positive Silver Iodide Sols in the Presence of Anionic Surface Active Agents (with 12 figures in 13 details and 4 tables) 38

Packter, A. (Canons Park/England), The Coagulation of Peptised Sols by Simple Electrolytes (with 4 figures in 6 details) 48

Packter, A. (Canons Park/England), The Mechanism of Peptisation of Sols and Suspensions. Part. I. The Peptisation of Insoluble Metal Salt Sols by Organic Anions (with 5 tables) . . 52

From the Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas (U.S.A.)

Katsurai, Tominosuke, Studies on the Hydrothermal Changes of the Solutions of the Salts of Thorium and Uranium by Means of Visual Autoclaving (with 2 figures and 2 tables) . . . 57

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Centraal Laboratorium T. N. O., Delft (Holland)

Leeuwerik, J., Scharen wellenförmiger Bruchlinien bei Polymethacrylsäuremethylester (mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen) 60

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

Fischer, H., K.-H. Hellwege und *U. Johnsen*, Elektronenspinresonanzspektren von bestrahlten Polymeren (mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen) 61

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Rudakoff, Georg, Assoziation der Aluminiumtriseifen in Benzol (mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen) 62

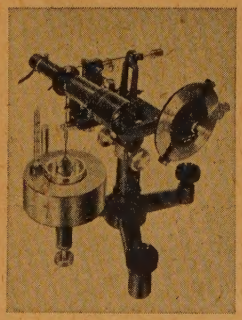
Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

Ruck, H., Ein Röntgenabsorptionsphänomen an Baumwolle (mit 1 Tabelle) 63

Buchbesprechungen 64

Zur Besprechung eingegangene Bücher 69

Referate 69



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte de Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 131, 134, 135, 137, 140, 145, evtl. auch Einzelhefte dieser Bände erwünscht.

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 170 Mai 1960 Heft 1

From Research Laboratory, Taubmans Industries Limited, St. Peters, N.S.W. (Australia)

Micro-Rheology of Pigment Dispersion by "Ball-Milling" in Non-Aqueous Media

By Leopold Dintenfass)*

With 26 figures in 41 details and 7 tables

(Received November 9, 1959)

Introduction

While the mechanics of ball-mill grinding were extensively investigated, the rheological studies of pigment grinding and dispersion remained fragmentary.

The former covered thoroughly such problems as the energy inputs into ball-mill (1), the effects of size of the balls (2), peripheral speeds (3), diameters of mills and the general theory (4, 5, 6, 7, 8). Some aspects will be herewith reviewed as they are considered necessary to form a whole picture of the pigment grinding and dispersion in the ball-mills.

The energy supplied to the mill during the grinding process (1) and the heat evolved can be accurately measured, the frictional losses in bearings being determined calorimetrically. The difference between the energy input to drive the mill and the heat absorbed in calorimeter was found to be the energy expended inside the mill in the destruction of the mill surfaces, in the grinding of the powder and, if the powder was not truly elastic, in the plastic distortion of the powder substance. The presence of liquid during grinding reduces the friction considerably, and therefore the techniques of dry and wet grinding differ from each other, the latter being more complex. The most important factors affecting dry grinding are agglomeration of small particles, the size of the grinding balls, the size of the ball mill and the technique of grinding. Two kinds of size reduction (2,5) take place: firstly, abrasion of the particles caused by friction ("feed" between balls or "feed" between ball and casing), and secondly, breakage caused by cascading and cataracting. Size reduction of the harder and bigger particles is caused by breakage. In fine-grinding the particles are reduced in size by abrasion only, as the falling balls are cushioned in a bed of very fine particles; therefore impacts of the balls against one another play little part (4) except for breaking up the largest particles. While in coarse grinding the cataracting and cascading, in fine grinding the rolling of balls is of primary importance.

In the case of fine grinding the grinding rate can be expressed as the sum of two terms. The first term is the grinding rate due to attrition of the particles by the surface of the balls. This rate is proportional to the surface area of the balls per unit weight of material being ground, and is independent of the diameter of the mill. The second term is the grinding rate due to attrition of particles by one another as a result of the relative motion between them induced by the balls. This rate is independent of the size of the balls, but increases as the mill diameter increases. The addition of balls of small diameter, over and above the normal ball charge, especially when irregular shaped, is supposed (2) to increase the grinding efficiency as well in dry as in wet grinding.

Two more aspects are of importance in fine grinding. Firstly, the rate of production of surface area (4) is limited by agglomeration. Initially, while the surface area is small, it is produced at a constant rate because agglomeration is negligible. As the surface area increases, agglomeration increases, and the rate of surface production is observed to decrease, ultimately approaching zero. However, an addition of surface active compounds which are adsorbed onto this new surface, and therefore reduce the agglomeration and flocculation phenomena, increases markedly the specific surface that could be produced. Secondly, the rate of grinding of the powder is a function of the quantity of powder in the space between the balls. This function reaches a maximum value when this space is approximately full (8, 7). The fineness of grinding attained by a hard material, in a given time of grinding, increases rapidly as the quantity of powder between the balls is decreased; a maximum being reached when the powder fills approximately one-tenth of the space between the balls. When a soft material is being ground, this effect is much less marked and the maximum is reached when the powder occupies about one-half of the space between the balls.

To compare in practice mills of various capacities, the principle of similarity has to be applied (3). For equal performance in the case of constant type of pigment and various size of ball-mills, the following conditions have to be satisfied: firstly, the peripheral velocities must be equal, and secondly, the ratio of the specific gravities of the grinding bodies must vary inversely as the ratio of mill diameters. As it is scarcely practicable to find such high specific gravity materials for the balls for small mills, this relationship indicates one of the causes of variation of results obtained in small and large mills. There is however, one more point. The critical rotation speed of a mill is defined as the one above which the balls maintain contact with the walls during a complete revolution. However, this critical speed is only well defined when the mill is filled in such a way that all material present can contact the wall, that is when there is only one row of balls. As the surface available is proportional to the mill diameter (D), and the volume of the mill is proportional to D^2, it follows that the bigger the mill the smaller is the filling percentage which permits more than one row of balls to be formed at critical speed. This means that at a

*) Present address: School of Chemical Engineering, University of New South Wales, Kensington, N.S.W. (Australia)

constant filling percentage the action of the balls may be different for different diameters of the mill (2, 5).

The pigment grinding and dispersion in the presence of liquid is still more complex due to the chemical, colloidal and interfacial phenomena and processes taking place. Only few investigators studied some aspects of these problems, rheological aspects being examined by *Zettlemoyer* (9), *Daniel* (10), *Wirsching*, *Haug* and *Haman* (14), while others, such as *Moilliet* (11), *Eirich* et al. (12), and *Fischer* (13), concentrated on the problems of adsorption solely.

The grinding and dispersion of pigments in non-aqueous media depends, appart of the mechanics of the mill itself, on the nature of solid surfaces, on the particle interaction, on the chemical and physical interaction between the pigment and medium, on the molecular weight, structure, orientation and configuration of the molecules of the medium, on the processes in the medium itself.

To approach such complex problems, the present author considered necessary to investigate, firstly, component parts of the above processes, such as the rheology of paint media (15, 16, 17, 18), the nature of pigment surfaces (19, 20), the effects of adsorption on pigments sedimentation (20, 21), and thixotropy (22, 23).

As a result of these studies the theory of Selective Polar Adsorption was proposed. The adsorption of polar compounds on pigment surfaces and the sedimentation volumes, as well as the degree of flocculation of pigment particles, were found to be intimately related. The concept of the hydrodynamic volume of the pigment phase was utilized in the interpretation of rheological phenomena. The effect of polymer-pigment interactions, and the subsequent changes in the resin (polymer) solubility were related to the phenomena of colloidal shock and tertiary flocculation. The dilatancy of resin (or polymer) solutions was found to be related to the degree of aggregation and coiling of polymer molecules, and was found, between others, to be a function of solvent strength, the latter being expressed by a novel empirical scale of effective dipole moments.

In the following study the changes in the rheological (flow) characteristics of mill-bases will be related to pigment dispersion (deflocculation), polymer adsorption, the reciprocal interactions between pigment, polymer and solvent, and some other parameters. It will be seen that while mill-bases may be represented by various rheological types, only one specific type corresponds to an efficient grinding and pigment dispersion.

Experimental

The ball-mill grinding of pigments was carried out in steel-steel and porcelain-porcelain mills; mostly one-gallon mills were used, however some mill-bases were prepared in smaller or larger mills. It was usual to grind pigment overnight, however, again, some of the series were prepared under varying and specified time-periods.

The pigments employed in this investigation included rutile and anatase titanium dioxide, barium sulphate, various iron oxides, carbon black, talc, aluminium silica, etc.

The liquid media comprised solvents, resins and wetting agents.

The solvents used were the commercial ones, such as odourless solvent, mineral turps, white spirit, naphtha, toluene, butanol, butyl cellosolve, tetralin, dipentene, butyl acetate, etc. Alkyd resins group was composed of commercial and specially synthesised alkyds. The alkyds were based on phthalic acid and polyalcohols such as glycerol, pentaerythritol, and glycol, and modified with safflower or linseed oils. The materials used as wetting agents comprised oleic acid, octoic acid, titanium oleate, calcium naphthenate, lead octoate, cobalt octoate, monoglyceride, amide- and amine-containing surface active agents, and a variety of metallic soaps of naphthenic acid. In some cases a mixture of various resins was used in order to obtain various molecular weight distributions.

The obtained finally pigment suspensions (or mill-bases) were tested by following methods: Firstly, the viscosity determinations were carried out on one-pint samples using *Brookfield* Synchrolectric Viscometers of various models.

A wide range of viscosity was available and the rates of shear obtained corresponded to the range 0.3 to 600 r.p.m. An approximate conversion of the revolution per minute (R.P.M.) on *Brookfield* Viscometer into rate of shear expressed in reciprocal seconds is as follows:

$$\text{rate of shear in } \sec^{-1} = 0.2\,x \text{ (R.P.M.)}.$$

As specially constructed rotational tables were used in conjunction with *Brookfield* Viscometers, the available range of rates of shear was from 0.0002 $\sec^{-1}$ till 120 $\sec^{-1}$.

All viscosity determinations were carried out at constant temperature and at equilibrium. Every reading was taken after enough time to ensure reproducibility.

Secondly, the sedimentation was carried out on a number of samples.

The dilution of suspensions based on simple liquids was obtained by the addition of the identical liquid. In the case of suspensions based on resin solutions, care had to be taken to dilute with solvents slightly stronger than the solvent used in the original resin solution. Such way the precipitation of resin due to dilution was prevented. Normally, ca. 50 cc of suspension were charged into 200 cc or 250 cc measuring cylinder, the volume being made up with respective liquids.

Thirdly, the pigment suspensions were diluted with resin solutions and the viscosity

and the degree of flocculation of the pigment after dilution were investigated.

Some of the systems employed were identical with the ones on which adsorption studies were carried out. The relevant adsorption data will be here reproduced.

Terminology and Some Basic Concepts

The clarity of discussion requires that some basic concepts and the terminology employed will be first stated.

As well known, the science of *rheology* is concerned with the study of the flow and deformation properties of such diverse materials as paints and bitumens, solid propellants and lubricants, drilling muds and inks, cheese and rubber, etc., etc., and the study of the changes of these properties (flow, deformation) under stress, temperature, and other variables (24).

While macro-rheology regards all materials as homogeneous and devoid of structure, micro-rheology takes account of their structure.

Micro-rheology has two main tasks (25). It either aims of getting a picture of the structure of the investigated material from observed test curves, or it aims to explain the rheological behaviour of a complete material from known rheological behaviour of its components. The first task is called *structural analysis* and the second one *structural theory*.

Fluid colloidal systems, such as pigment suspensions and polymeric solutions may be described by terms reflecting their rheological behaviour and their corresponding colloidal states.

The possible states of the pigment (solid phase) are: a. *dispersed*, b. *flocculated*. In dispersed pigment suspensions the molecules of the surface active agents (polar-nonpolar compounds, resins, etc.) are adsorbed onto the pigment surface forming an envelope around the pigment particles and satisfying the forces existing on pigment surfaces. Such dispersed (or deflocculated) pigment particles, surrounded by adsorbed layers of liquid medium, retain their individuality. When the adhesion of the pigment particles against each other is larger than against the liquid medium (vehicle), the pigment particles are flocculated, that is, a number of individual pigment particles strongly adhere to each other. Flocculation may be due to the primary forces (*van der Waals* attraction), then we speak about *primary* flocculation; or it may be induced by some multi-polar agents (citric acid, triethanolamine, etc.) which are capable of linking two pigment particles together—that being described as *secondary* flocculation. It is possible to flocculate pigment particles by precipitating resin present in the liquid phase; such precipitated resin acts as a glue and agglutinates pigment particles. This last type of flocculation, described either as *tertiary* flocculation, or *agglutination*, is not a completely reversible one.

The possible states of the liquid phase (vehicle) are: a. *dispersed*, b. *aggregated*. While simple liquids, such as ordinary solvents and oils, belong to the first type only, the solutions of resins and polymers may be in either of these states. Polymers as well as soaps may show a continuous transition from dispersed (or solvated) molecules, through small aggregates and micelles, to linear and network structures containing hundreds of individual molecules. When the values of the cohesive energy density and effective polarity of the solvent or solvent mixtures correspond to the same values of the polymer, the polymer molecules will be monodisperse. When, however, these values do not correspond to each other, being either too low or too high, aggregation and coiling of the macromolecules will take place; in this way an attempt is made to orientate the chain portions of widely differing polarities in order to reduce the interfacial tension. The polymer aggregates may be formed into a network, and in extreme cases a precipitation of a resin fraction, and thus a formation of a separate phase may take place. In some cases the precipitated fraction may have a form of highly coiled and compact solid-like aggregates.

A characteristic rheological behaviour corresponds to each of the colloidal states of pigments and vehicles. It is described by the terms: Newtonian, thixotropic, dilatant.

The term *Newtonian* describes a system in which viscosity is independent of time and rate of shear. The "Newtonian" pigment suspension is composed of totally dispersed (deflocculated) pigment particles; any attractive forces between these particles being effectively eliminated by protective and stabilizing layers. The "Newtonian" liquid is either of the simple liquid type, such as toluene, or it is a solution of a polymer (resin) in the solvent of optimum solubilizing and peptising power.

The term *dilatant* describes a system in which viscosity increases with the rate of shear. With regard to pigment suspension it means one containing dispersed pigment particles with a minimum amount of liquid; the action of stress causes changes in pigment configuration, an increase in the effective pigment volume, and the formation of internal surface (voids). With regard to vehicle (resinous medium) it means an aggregated system forming a non-permanent network. During motion, the independent aggregates may interlock and entangle, behaving essentially as one huge aggregate interconnecting all the volume by its network and branches. A peculiar property of dilatant polymeric systems is their ability to climb rotating spindle or inner wall of a rotating tube. In addition, the dilatant polymer solutions are characterized by the thread-forming ability (Spinnbarkeit). At high rates of shear the network may be broken and the aggregates ruptured. This type of phenomenon, so-called *rupture*, is not completely reversible, because, when the system is released from stress, the broken fragments can reassemble locally.

The term *thixotropic* describes a system in which viscosity is dependent on time and rate of shear, decreasing with increasing rate of shear, up till some critical rate of shear value; above this critical value the viscosity remains constant and independent of the further increase of rate of shear and corresponds to non-equilibrium Newtonian system. A thixotropic system is a reversible one, the thixotropic relaxation times being anything from one-thousandth of a second till a number of hours or weeks. In pigment suspensions thixotropy indicates the presence of flocculated pigment. (However, a slight thixotropic effect may be observed in dispersed suspensions of rod-like particles, such as wollostonite, and is due to the orientation of otherwise dispersed (deflocculated) particles). In systems containing only a resin (polymer), thixotropy indicates the presence of highly coiled, compact resin aggregates, forming solid-like precipitate. This may be quite coarse, if resin precipitation occurs due to reduced solubility, or it may be extremely fine, as is the case in thixotropic alkyds.

The viscosity of pigment suspension will depend on the contribution of the solid (pigment) phase and on the contribution of the liquid phase. The former consists of the pigment *structural* viscosity, due to the dynamic and reversible network structures formed by

flocculated pigment particles, and the *crowding* effect, due to the presence of pigment as such. The viscosity of the liquid phase, or resin solution, will depend on the contribution of the solvent and the contribution of the resin (polymer); the latter depending in its turn on the resin concentration and aggregation and coiling, the latter values being defined by hydrodynamic coefficient (15, 16, 17).

Pigment suspensions may be characterized by the presence, or absence, of *free liquid*. The volume of the solid phase consists not only of the volume of the solid but contains as well the adsorbed and immobilized liquid. While the amount of the latter is quite small in dispersed suspensions, in suspensions of flocculated pigment the amount of stagnant and immobilized liquid per particle is large, mainly due to the size and number of pockets of liquid distributed throughout the mesh of flocculated pigment structure (21, 26, 23, 39). Under zero rate of shear the mesh of the pigment structure will immobilise all the liquid present, independently of the pigment concentration. The *hydrodynamic* volume of the solid phase at any fixed rate of shear will consist of the (constant) volume of the pigment plus the volume of the immobilised liquid at this rate of shear.

The detailed account of other concepts, including thixotropic slope, degree of flocculation, effective volume, etc., compressed and expanded systems, equivalent volumes, etc., was given in formerly mentioned references. The quantitative treatment presented in these papers will be not applied to the problems of ball-mill grinding at this stage.

Results and Discussion

i. Interfacial and Colloidal Phenomena

The ball-mill grinding of pigments in non-aqueous media does not usually involve a formation of the additional surface area, as is always the case in dry-grinding processes. Pigments such as rutile and anatase titanium dioxide, barium sulphate, etc., are dispersed and incorporated in liquid medium retaining their original surface area. Such would not be the case in grinding of soft pigments, such as clays, carbon blacks, organic pigments. The intermediate group may be represented by iron oxides, which would require a long and extensive grinding to reduce their particle size and increase their surface area. However, a continuous grinding in a steel/steel mill may reduce the size of iron oxides particles up till colloidal level in a period of one week.

In the first stage of immersion and grinding the molecules of air and other gases present on the pigment surface are displaced by the molecules of the liquid medium. The two basic effects (11) which are achieved in the process of grinding are wetting and dispersion of pigments, both of which are due to the adsorption of surface active agents (these being soaps, acids, alcohols, etc., resins, polymers, etc.) which in turn, lower the interfacial tension and form an interfacial barrier layer. The importance of the liquid-solid interface is due mainly to the size of such interface. The heterogeneous nature of solid surfaces was reviewed formerly (28) and the obtained data (19, 20) indicated quite clearly that the surfaces of pigments and extenders (or other solids) contain a number of distinctive active areas, characterized by a specific type of adsorption.

Due to this specifity of adsorption, a discrepancy in surface area measurements will be observed if different techniques are employed. The value of the surface area of one and the same solid will depend therefore on the adsorbate used. While the mechanism of adsorption on solid surfaces may involve a spectrum of sorption phenomena, such as physical adsorption (surface condensation),

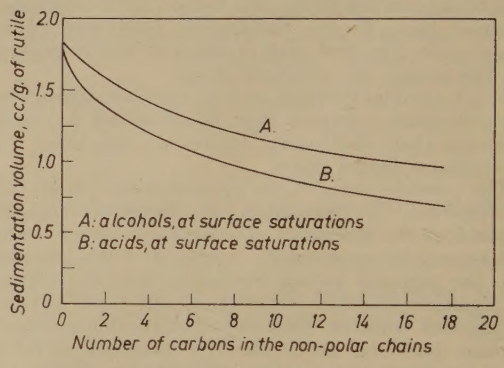


Fig. 1. Effect of chain length of adsorbates on the dispersion, and therefore on the sedimentation volumes of rutile suspensions

chemisorption (surface reaction) and polar adsorption, only the latter is of real importance in processes of wetting and dispersion by grinding.

The effective dispersing power of a wetting agent will depend on the surface characteristics of the pigment, on the type of the polar groups of the adsorbate, and on the molecular weight and concentration of the adsorbate. The wetting alone will not cause deflocculation of the pigment. This is illustrated by high sedimentation volumes, high degree of flocculation, and high viscosity in suspensions where short-chain alcohols or fatty acids were used (figs. 1, 2, 3).

The effectiveness of wetting action may be measured by sedimentation method, and using this method it was observed that the sedimentation volumes were decreasing as

the length of the wetting compound (adsorbate) was increasing (fig. 1). When two or more polar compounds were used simultaneously, the results showed a synergistic effect: the sedimentation volumes, the degree of flocculation, and the viscosity were lower than in suspensions containing each of the adsorbates separately, even at much larger concentrations (table 1).

Table 1

The effect of surface active agents on rheological characteristics of mill-bases

Pigments spec. grav. 5.7; medium: toluene				
Pigment Volume Concentration	Sediment-ation volume, F	Rate of shear r.p.m.	Kinematic viscosity, stokes	Hydro-dynamic volume, F_H
in presence of oleic acid				
0.256	1.61	2	329	0.823
		4	164	0.812
		10	87	0.800
		20	49	0.799
0.140	1.00	2	26.2	0.780
		4	13.1	0.764
		10	4.55	0.746
		20	3.67	0.727
in presence of Ca naphthenate				
0.480	1.03	2	57.2	0.792
		6	28.7	0.779
		15	16.0	0.767
		30	11.4	0.756
0.100	0.30	2	0.437	0.635
		6	0.256	0.600
		15	0.131	0.550
		30	0.087	0.510

The dispersion of pigments depends not only on the fact of their being wetted by the adsorbates, but depends highly on the molecular weight of the adsorbates. It was found that the minimum molecular weight should be 300, and the optimum will be ca. 1000.

The most efficient dispersing agent contains a polar group corresponding to the highest "active area" on the pigment surface. As this active area varies from pigment to pigment, the efficiency of one dispersing agent will vary with the type of the pigment it is applied to. The dispersing agents, containing identical polar groups, are adsorbed onto the same "active area" and when present simultaneously are adsorbed on the surface approximately in the ratio of their concentrations (or, more accurately, as the ratio of their activities) in the solution. If a mixture of pigments is used, the adsorbates will be distributed over the corresponding active area on various pigments, in the ratio of the surface areas of these active area on the respective pigments.

The dispersing (or wetting) agents with dissimilar polar groups are adsorbed on various active areas and do not compete in the adsorption process, the only interference being the interaction (if any) of polar heads

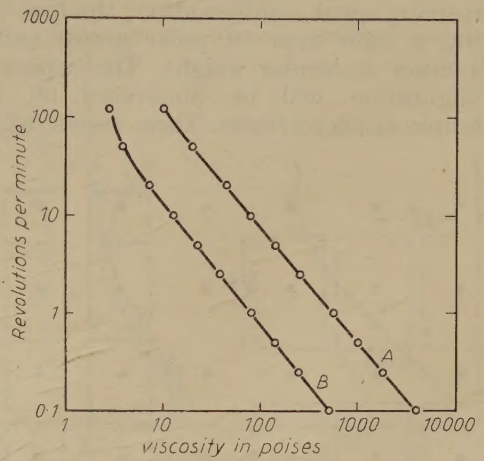


Fig. 2. The effect of a surface active agent on mill-base viscosity. The flow curves A and B correspond to the mill-base in the absence and presence of oleyl titanate, respectively. The composition: Zinc chromate 1200 g, resin solids 125 g, total fluids 445 g

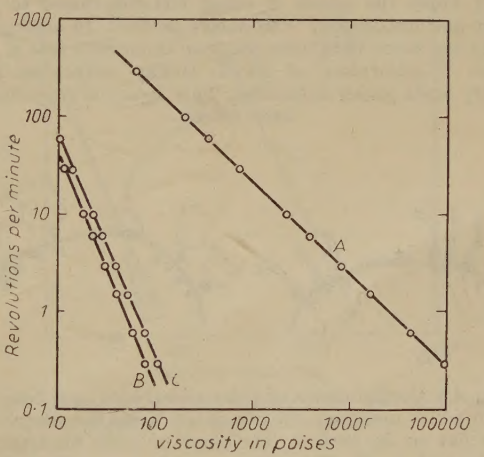


Fig. 3. The effect of surface active agents on mill-base viscosity. The curves A and B correspond to suspensions of iron oxide ball-milled in the presence of oleic acid and calcium naphthenate, respectively. The curve B corresponds to "A" suspension in composition, is made however from iron oxide dried at 180° C. Concentrations and grinding conditions in all cases are constant

in the solution; however, steric hindrance may occasionally influence the amount adsorbed, large non-polar "tails" mechanically blocking the access of other molecules to the free and unoccupied "active points". (Fig. 4.)

Such steric hindrance may play an important role in the case of adsorbates consisting of long molecular chains with various polar groups distributed throughout the length of the chain.

Thus we arrive to the third attribute of a dispersing agent, configuration; the first two being a right type of polar group and a minimum molecular weight. The aspect of configuration will be illustrated on the example of alkyd resins. These resins, which

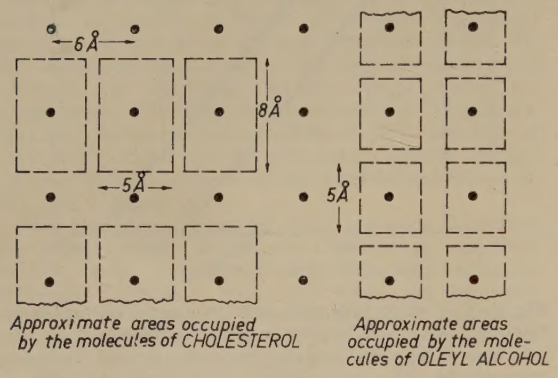


Fig. 4a. The steric hindrance influences the amount adsorbed. Large non-polar tails of cholesterol mechanically block the access of other OH-adsorbates to the free and unoccupied "OH-active points". In analogical way the steric hindrance plays an important role in the case of adsorption of alkyds (bulky molecules) and fatty acids (small molecules). This figure is reproduced from ref. 20

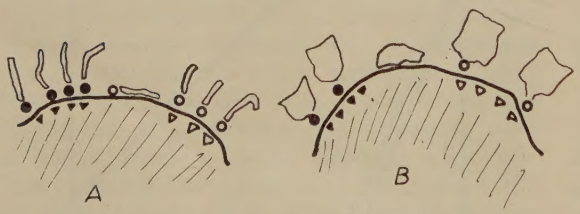


Fig. 4b. Configuration of polar adsorbates on active and non-active areas. On the non-active areas the adsorbates are flat on the surface. The effect of steric hindrance is indicated in B. The active points are indicated by triangles; polar groups are indicated by circles

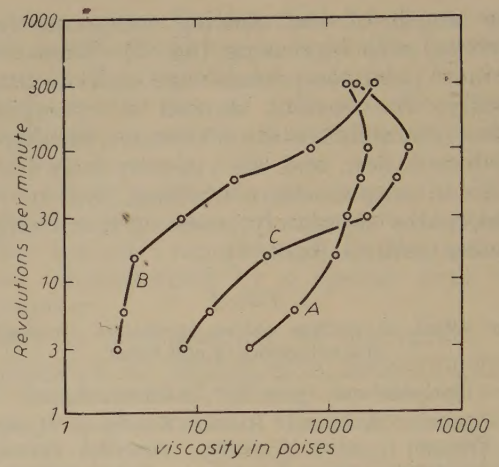


Fig. 5. Dilatancy in mill-bases. The flow curves *A*, *B*, and *C* correspond to titania suspensions in a linseed-glycerol alkyd (A), and in a mixture of this alkyd with linseed oil (B), and monoglyceride (C) in 9:1 ratio. The composition of suspensions: titania 1500 g, 50% resin solution 270 g, white spirit 180 g, power kerosene 180 g

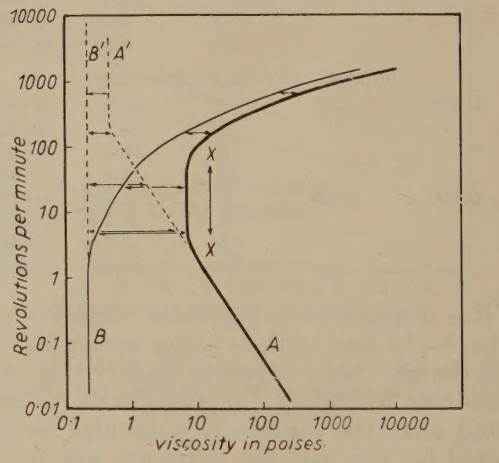


Fig. 6. The Thixotropic-Dilatant system showing "pseudo-Newtonian" characteristics when investigated only in a narrow range of rates of shear $(x-x)$. The full curves *A* and *B* represent the flow curves of the suspension and its liquid phase only, respectively. The dotted curves *A'* and *B'* were drawn to define the position of curve *B* in dilatant region, utilizing the principle of "parallel slopes"

are characterized by the presence of polar groups, the most important being COOH group, range in molecular weights from ca. 1000 up till 100,000. A very wide molecular weight distribution gives them a great advantage over other polymers.

The ability of resins to be adsorbed depends (apart of the surface characteristics of the pigment) on the colloidal state of the resin molecules. Their "activity" will correspond roughly to the concentration of the singlet species (27). This means that in resin solutions at optimum solvent strengths (equi-EDM values), when resin molecules are dispersed (solvated, peptised), no preferential adsorption takes place. However, in resin solutions (paint vehicles) based on relatively poor solvents, where the resin molecules are aggregated to some degree, the adsorbed fraction will correspond to low-molecular weight resin fraction which serves as plasticizer and solvent for the higher-

molecular weight fractions. The extraction of this low molecular weight fraction by adsorption causes a narrowing of the molecular weight distribution of the remaining resin in the bulk solution, with the consequent increase of the degree of aggregation and by points of entanglements and by friction. The larger the aggregates, the lower rate of shear is necessary to form such a network.

In the case when the solvent employed was quite poor, or when the resin of high molecular weight was used, the depletion of the

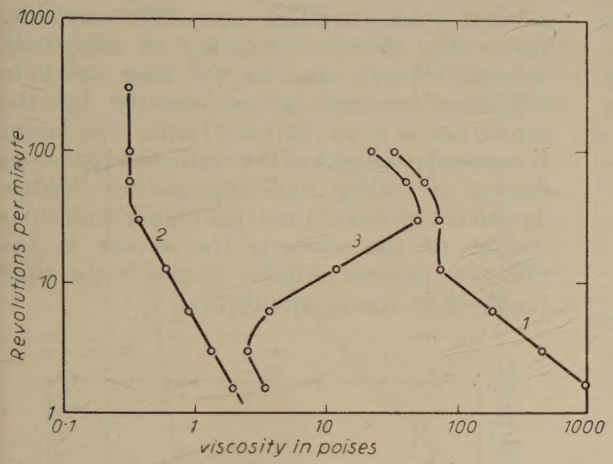


Fig. 7. Effect of solvent strength on the mill-base viscosity. For legend see table 2

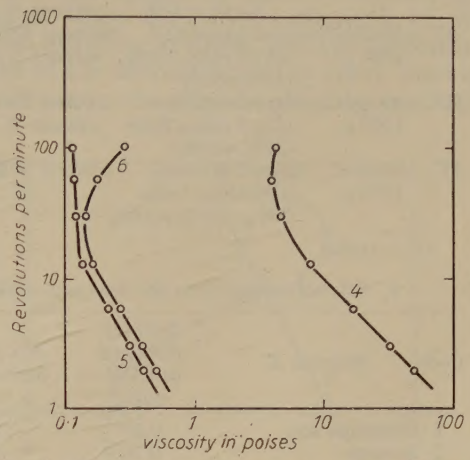


Fig. 8. Effect of solvent strength on the mill-base viscosity. For legend see table 2

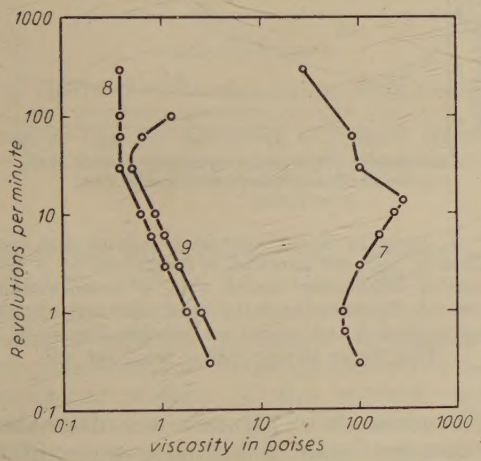


Fig. 9. Effect of solvent strength on the mill-base viscosity. For legend see table 2

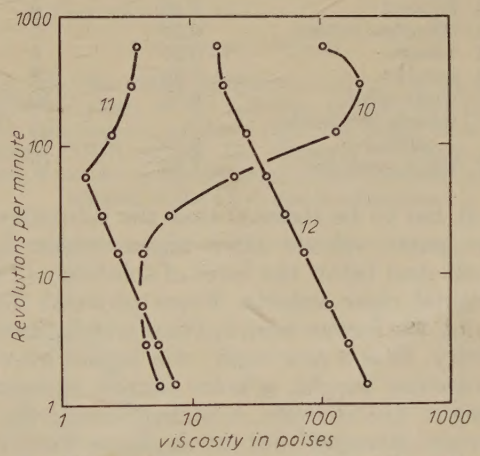


Fig. 10. Effect of solvent strength on the mill-base viscosity. For legend see table 2

coiling (hydrodynamic coefficient) and a decrease of solubility of this non-adsorbed resin.

In many cases (figs. 5, 6) this leads to the dilatancy of the pigment suspension, such dilatancy being caused by the dilatancy of the liquid phase and not by the rheology of the solid phase. As already mentioned, the dilatant character of the liquid phase is due to the formation of a dynamic network: Large resin aggregates are capable of slipping past one another at low rates of shear; at higher rates of shear they entangle and cause a network structure formation, held together

low molecular weight fraction by adsorption may result in the *precipitation* of a part, or all, of the remaining resin. Such precipitated resin glues together pigment particles and for all practical purpose the process is not reversible. No subsequent addition of solvent or resin can remedy this situation, and the final suspension (or paint) will show rapid and hard settling; if this phenomenon concerns the final paint, the latter will be characterized by bad adhesion, reduced gloss and reduced opacity (table 2, figs. 7, 8, 9, 10, 11).

Table 2

Effect of the solvent strength on the viscosity of the mill-base

i. Composition of mill-bases

Code	Pigment	Resin	Solvents
I.	zinc oxide, 1200 g	phenol-modified alkyd resin, 250 g. (50% solid)	toluene 100 g., butanol 150 g., solvent *X* 340 g.
II.	*r*-titania*) 1000 g.	phenol-modified alkyd resin, 200 g. (50% solid)	toluene 330 g., solvent *X* 410 g.
III.	*r*-titania 1000 g.	phenol-modified alkyd resin, 250 g. (50% solids)	toluene 250 g., solvent *X* 200 g.
IV.	*r*-titania 1000 g.	linseed-glycerol-phthalate resin, 200 g. (55% solids)	solvent *X* 200 g.

*) = rutile.

ii. Solvent strengths in the final mill-bases

Code	Solvent *X*	Solvent strength in EDM units	No. of the flow-curve
I.	odourless solv.	0.60	1
I.	toluene	0.76	2
I.	butanol	1.41	3
II.	odourless solvent	0.15	4
II.	toluene	0.35	5
II.	butanol	1.13	6
III.	odourless solvent	0.22	7
III.	toluene	0.27	8
III.	butanol	0.89	9
IV.	white spirit	0.19	10
IV.	toluene plus butyl cellosolve	0.70	11
IV.	butyl cellosolve	1.15	12

It has to be stressed that the solubility of the paint vehicle after pigmentation is a great deal below the level of solubility of the original clear vehicle. From physical viewpoint, the former resin is a new and distinctive entity. It is a new resin, of a higher average molecular weight, a more narrow molecular weight distribution, a higher sensitivity to solvent strength; but, at the same time, it is a resin of a much higher tensile strength, much higher drying potential, resulting in harder and tougher films. This means that adsorption of a lower molecular weight fraction by pigments is upgrading these resins (40, 41).

The described effects will vary in intensity according to the polar groups of the resin and the active areas of the pigment. Thus, such effects will be very pronounced in alkyd-*r*-titania systems, but not in alkyd-barium sulphate systems, owing to the high acid (COOH) adsorption of *r*-titania, and the negligible acid adsorption of barium sulphate, respectively. On the other hand, nitrogen resins will be highly influenced by talc, but not by barium sulphate. (Figs. 12, 13.)

Another aspect of the resin-pigment interaction involves the non-equilibrium phenomenon of *colloidal shock*. The molecular aggregation of the resin will depend on the effective polarity (solvent strength) of the solvent in the *immediate* vicinity of the chains of resin molecules. The *local* effective solvent polarity (EDM) can differ markedly from the effective polarity of the bulk solvent. This is due to the time delay in diffusion process, caused mainly by the hindrance of resin (polymer) coils. The larger is molecular weight of the resin, the higher its degree of coiling and aggregation (hydrodynamic coefficient), and the higher molecular weight of the solvent, the slower is the diffusion process and the longer is the time required to reach equilibrium.

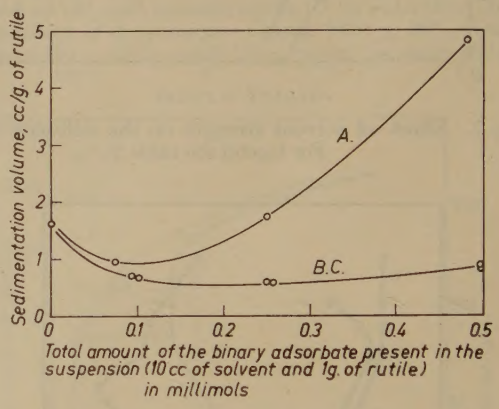


Fig. 11. Increase of sedimentation volume and agglutination of pigment particles is illustrated by a model system of adsorbates, stearic acid + octadecylamine (curve *A*). Mixtures of fatty acid and fatty alcohol, or fatty alcohol and amine are soluble (curves *B*, *C*). This figure is reproduced from ref. 20

The presence of pigment magnifies above phenomena for the following reasons: firstly, the presence of pigment as such presents an obstacle to any diffusion process; secondly, the presence of pigments indicates *a priori* that the resins (polymers) in question are more sensitive to variations in solvent strength; thirdly, the pigment surface can serve as the crystallization centres for resin precipitation.

This is of outmost importance in the problems of stabilization of mill-bases. As already said, the process of grinding causes a change in the molecular weight and weight distribution of the liquid medium. A subsequent addition of a poor solvent (with respect to grinding medium), or a resin solution (the resin being in effect a resin

species different from any one in the grinding medium), causes a colloidal shock which may result in precipitation of a resin fraction and agglutination of pigment particles. If the process takes place without mixing, a formation of skin at the interface between the mill-base and the *let-down* solution may be observed.

The diffusion of solvent into a mill-base involves always an interaction between the solvent and the resin of the mill-base. It would be incorrect to discuss the diffusion of solvent while disregarding *response* of the grinding vehicle to such diffusion. This response will depend on the solvent strength (solvent effective polarity). At equal effective polarities, the deciding factor will be the molecular weight of the solvent and its kinematic viscosity. The diffusion coefficient will not be constant in time, but will vary depending on the changes in colloidal state of the system, as induced by the diffusion process. On one hand there can be a case where the diffusion accelerates with time, for example, where uncoiling of polymer molecules and/or dispersion of pigment particles takes place; on the other hand, the diffusion process may decelerate, for example, where coiling and aggregation of polymer molecules and/or secondary or tertiary flocculation of pigment particles occurs. Another important factor is the rate of shear: the diffusion coefficient will vary with the rate of shear in analogous way as viscosity.

The rules concerning the stabilization of suspension after grinding are thus a logical extension of former discussion: the added medium should supply not only additional adsorbates (this is actually a minor point), but it should be capable of incorporating the non-adsorbed resin fraction into the bulk of the medium. That is accomplished only when the solvent strength of the let-down medium is higher than the solvent strength of the original grinding medium, and the molecular weight of the solvent added is lower than of the solvent in the original grinding medium.

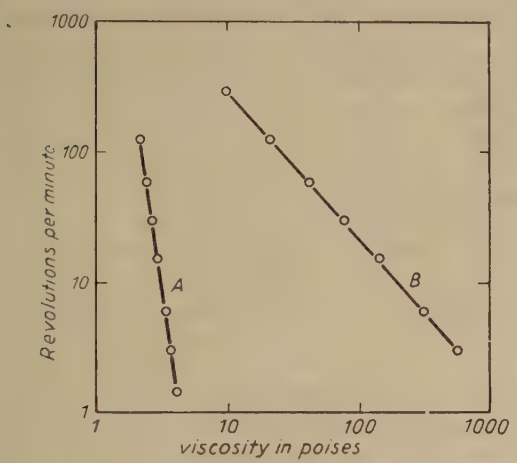


Fig. 12. The effect of surface activity of polyamide alkyd on the mill-base viscosity of talc (*A*) and barium sulphate (B). The adsorption of nitrogen polar group on talc causes disappearance of thixotropic characteristics of the polyamide alkyd

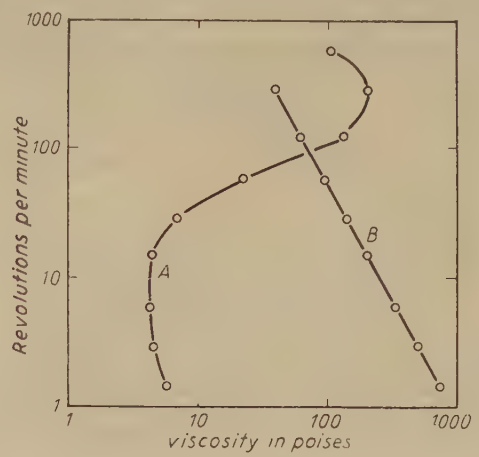


Fig. 13. The effect of surface activity of glycerol-phthalate alkyd on the mill-base viscosity of *r*-titania (*A*) and barium sulphate (*B*). The latter does not adsorb COOH groups. The dilatancy of titania mill-base is caused by the depletion of low molecular weight fraction of the alkyd due to adsorption

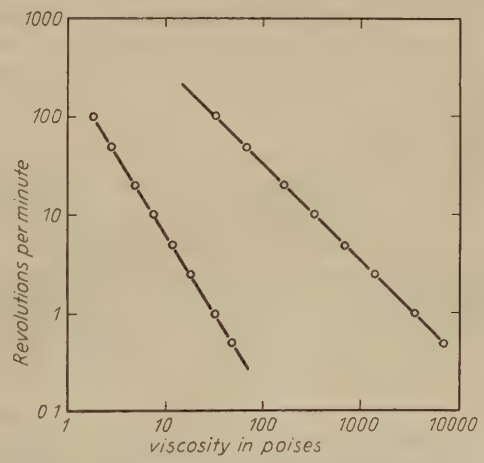


Fig. 14. A comparison of two different grades of iron oxides at identical mill-base composition

ii. Grinding Aids and Grinding Media

The advantage of using grinding aids was observed by *Lammiman* (29), *Bessey* and *Lammiman* (30), *Fischer* (31), *Bartlet* (32), *Paulson* (33), and many others. It is well

known to practical technologists who often employ such grinding aids as soya lecithin or zinc soaps. In this investigation some other grinding aids were evaluated, including oleyl titanate, aluminium-containing oils and alkyds, monoglycerides, calcium naphthenates, and a number of other soaps, amide and amine containing resins, etc.

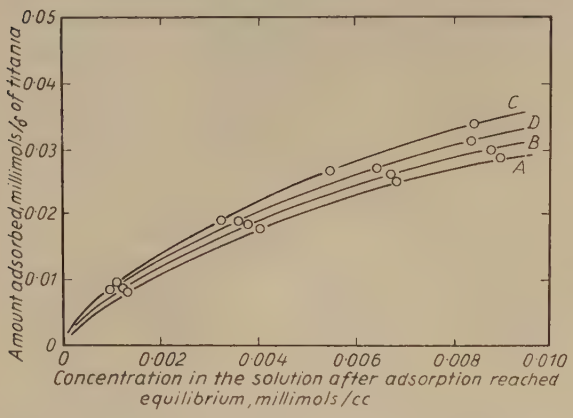


Fig. 15. Adsorption isotherms of Co naphthenate on *r*-titania from alkyd resin ($C_v = 50\%$) solutions in various solvents. The isotherms *A*, *B*, *C*, and *D* correspond to solutions in white spirit, mineral turps, solvesso II, and butyl acetate, respectively

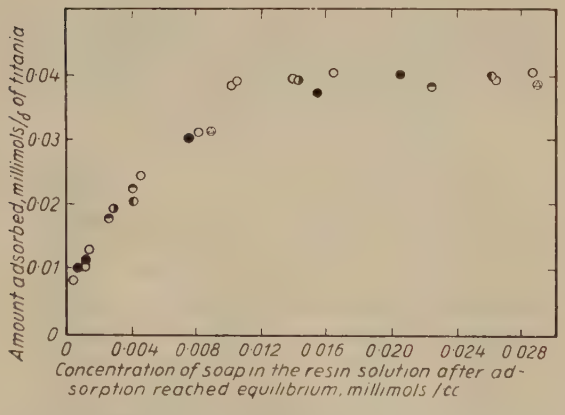


Fig. 16. Adsorption isotherms for Ca, Ce, Mg, Co, Mn, Pb, and Ba soaps of naphthenic and octoic acids on *r*-titania from alkyd resin solutions. Ca ○; Ce ◓; Co ●; Mg ◐; Mn ◑; Pb ⊙; Ba ⊕
The experimental technique is described in ref. 19

The reason for using grinding aids is simply due to the heterogeneity of solid surfaces and the variations of the surface characteristics ("fingerprints") between various pigments or between various grades of the same (chemically) pigment (fig. 14, see ref. 19). There is no single polar group capable of being adsorbed and capable of imparting dispersion properties to the medium under all conditions. It is an accident that the COOH group of alkyds happens to be quite efficient with many pigments. However, other pigments may be dispersed more efficiently with primary amines, soaps, etc. The synergistic effect of two or more adsorbates in the processes of dispersion (deflocculation) of pigment particles was already mentioned.

Perhaps some of the most common, if not intended, grinding aids are driers, that is the cobalt, manganese and lead soaps of naphthenic or octoic acid. The dispersing action of these driers is due to the fact that they are adsorbed on the "active area" different to the one occupied by resin molecules. Apart from supplying an adsorbate of different polar group, driers supply simultaneously some amount of free fatty acids which help to increase the width of the molecular weight distribution of the medium, and thus increase its solubility.

The process is complicated somewhat by the ability of driers (and some other soaps) to orientate resin molecules, and form some type of micelles-aggregates, which is followed by an increase in the viscosity of the liquid phase and a change in activity of the surface active agent (fig. 15).

An important fact is that the adsorption of other soaps, such as Ca, Fe, Ba, Mg, Ce, U, oleates, octoates or naphthenates, will take place on the same "active area" (19) as that of driers. Therefore, when driers and other soaps are present simultaneously, the amount of adsorbed driers will be decreased. As the drying action of driers is due only to the free (not adsorbed) fraction, the effect of addition of some other soaps will be an increase in the drying potential of the system. This observation is most likely responsible for the action of some so-called "secondary driers". (Fig. 16).

In the case, however, when the adsorption of fatty acids is more extensive than the adsorption of soaps, the depletion of the free fatty acids (which act as peptisers for soap molecules) may cause precipitation of soaps (or driers); such precipitate will increase the effective volume of the solid phase, and will cause a remarkable increase in thixotropy.

The above phenomenon, as well as dispersing actions of various grinding aids or media, may be predetermined from the "fingerprint" of the respective pigment; that is, from the size, ratio, and number of the individual active areas (figs. 17, 18).

It has to be stressed that it is possible to change the surface characteristics of pigments by chemical treatment. Thus, treatment of *r*-titania with hydrochloric acid caused a change in its surface properties, the "acid" and "primary amine" areas being decreased to a fraction of original value, while the "OH" area increased appreciably (20). Changes of surface characteristics of carbon black (34) by chemical pretreatment caused the carbon black to be water-dispersible. Precipitation of some surface active agents on pigments may influence their dispersing properties. Any chemical treatment is bound to change

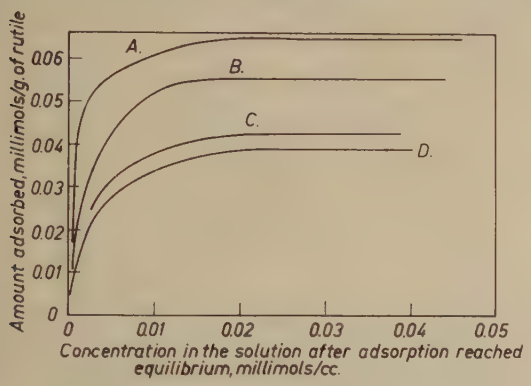


Fig. 17. Surface characteristics of *r*-titania (sample of Rutiox CR). This "fingerprint" represents an example of characterization and identification of pigments by means of selective polar adsorption. The curves *A*, *B*, *C*, and *D* represent isotherms of stearic acid, octadecylamine, octadecyl alcohol and Mg oleate, respectively. Various types or *r*-titania will show varying "fingerprints". This figure is reproduced from Kolloid-Z., ref. 20

the wetting and dispersing characteristics, and thus to influence rheological type of suspension.

Perhaps one of the most important features of this investigation is the additional evidence that alkyd resins are non-Newtonian liquids (figs. 19, 20). While dilatancy, as such, does not necessarily indicate a resin failure in respect of final paint systems, it is not desirable in mill-bases where it prevents efficient grinding, and, subsequently, leads to bad settling on storage. A small variation in solvent strength can control the resin aggregation and hydrodynamic coefficient. Thus, while practically all resins can be used for grinding in strong solvents, the efficient grinding can be expected only from the resin of low molecular weight and containing polar groups suitable for wetting purposes. Such resin should be characterized by very good solubility. Action of some of these resins is illustrated (figs. 21, 22).

iii. Micro-Rheological Classification of Mill-Bases and Pigment Suspensions

The evaluation of ball-mill grinds (mill-bases) and extended and diluted systems was carried out by determination of rheological curves and interpretation of these curves from viewpoint of colloidal states and structures present. The following types of rheological systems can be distinguished: Fig. 23.

I. Newtonian-Newtonian: The system is described by a two-term classification. The first term relates to the solid phase, the second term relates to the liquid phase. The

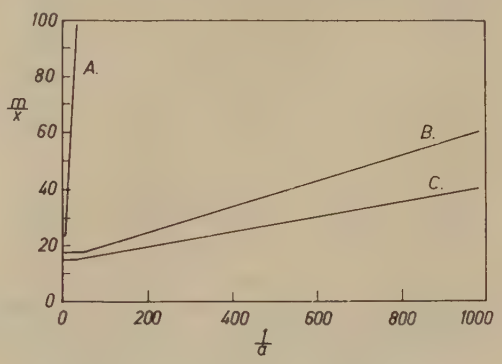


Fig. 18. Surface characteristics of *r*-titania (as in fig. 17). Adsorption isotherms for alcohols (*A*), amines (*B*) and acids (*C*) are represented as *Langmuir*ian plot; however, activities are used instead of concentrations. This figure is reproduced from Kolloid-Z., ref. 20

system contains totally dispersed (deflocculated) pigment and dispersed (solvated) resin solution (or, alternatively, a simple liquid). There is no change of viscosity with rate of shear. The pigment settles eventually, forming a sediment of small volume; this sediment can be re-incorporated into the bulk of the liquid phase without difficulty.

It is possible to find a pseudo-Newtonian-Newtonian system, when only a narrow range of shear rates is used. This "pseudo" system is a special case of the thixotropic-dilatant system, and is due to the compensating effects of the thixotropy of the solid phase and dilatancy of the liquid phase. Measurement of viscosity at very low rates of shear, or measurements of viscosity at two different temperatures, can be used for identification. In true Newtonian-Newtonian systems the shape of the "viscosity-rate of shear" curve does not change with temperature or rate of shear.

II. Thixotropic-Newtonian: The system contains flocculated pigment and a simple

or non-aggregated vehicle. The viscosity decreases with increasing rates of shear, up to the point of critical rate of shear. When temperature increases, the degree of flocculation increases, and thus the structural viscosity increases; simultaneously the viscosity of the liquid phases decreases. Depending on the contribution of these components, the over-all viscosity of suspension may either increase or decrease with an increase in temperature. Suspension settles to high volume; the sediment is easy to redisperse (fig. 24).

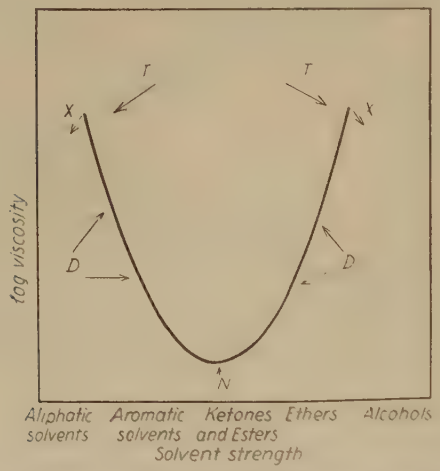


Fig. 19. Representation of the flow characteristics of a typical alkyd resin in solvents of various strengths. N = *Newtonian* region; D = Dilatant region; T = Thixotropic region; X = precipitation

III. Dilatant-Newtonian: Such system was seldom observed in the case of mill-bases. It is, however, well known from other experiments. It is, generally, illustrated by an example of sand and water. Suspension contains dispersed pigment or powder in a simple or non-aggregated liquid. An application of stress changes configuration and orientation of pigment particles, and consequently, its effective volume increases. Formation of voids and internal surface causes a drying-out effect. The viscosity is rapidly increasing with the rate of shear.

IV. Newtonian-Dilatant: The system contains dispersed (deflocculated) pigment in aggregated vehicle. The long aggregates remain independent at very low rates of shear, but at increasing rates of shear they interlock, forming effectively a dynamic network structure. Such suspension shows *Weissenberg* effect. An increase of temperature decreases the hydrodynamic coefficient of the liquid phase, and at high enough temperatures the suspension may undergo transition into a Newtonian-Newtonian one. Similar effect may be caused by a substitution of a part of the solvent by a solvent of higher EDM or CED values (fig. 25).

V. Thixotropic-Dilatant: This system, perhaps the most common in the paint industry, is caused by a flocculated pigment in an aggregated and network forming resin solution. At low rates of shear the thixotropic effect is predominant, at high rates of shear

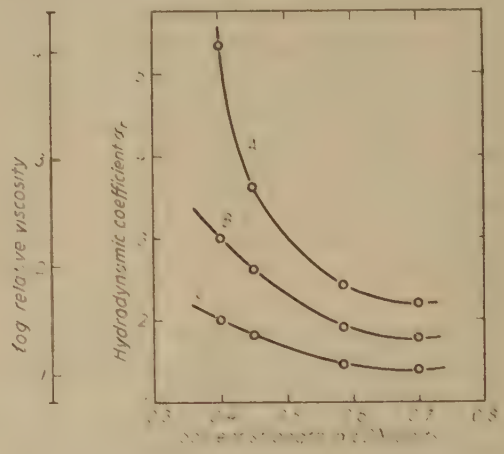


Fig. 20. The flow curves of alkyd resin solutions ($C_v = 0.4$) at very low rates of shear (ca. 0.5 sec^{-1}) in solvents of various strengths (EDM values). The curves A, B, and C correspond to temperatures 20° C, 40° C, and 80° C, respectively. The hydrodynamic coefficient α_r is calculated from the following equation (ref. 15):

$$\alpha_r = \frac{\log \eta_{ir}}{1.9 \cdot C_v}$$

the dilatant component of viscosity is more evident. An increase in temperature will magnify the thixotropic component and decrease the dilatancy of the liquid phase. A decrease of temperature may cause a partial precipitation, or a total precipitation, or a total precipitation of the vehicle, such system becoming more complex. Pigment settles to high volume and is difficult to redisperse.

VI. Newtonian-Thixotropic: Such system contains dispersed (deflocculated) pigment in thixotropic medium. It may be represented by glossy enamel based on thixotropic alkyd. An increase in temperature, or an addition of a strong solvent, may change such system into a Newtonian-Newtonian one. No settling takes place in Newtonian-Thixotropic

system. At very low rates of shear the viscosity of the liquid phase is very high, and at zero rate of shear the viscosity of the liquid phase is infinitum.

VII. Thixotropic-Thixotropic: Such system contains flocculated pigment in thixotropic medium; this medium may be, of course, apparent, or even in the real molecular weight of the resin, and by a corresponding decrease in the viscosity of the liquid phase.

X. and *XI. Newtonian-(Thixotropic/Dilatant)* and *Thixotropic-(Thixotropic/Dilatant)*: The rheology of such systems is very complex. In the case when a part of the resin

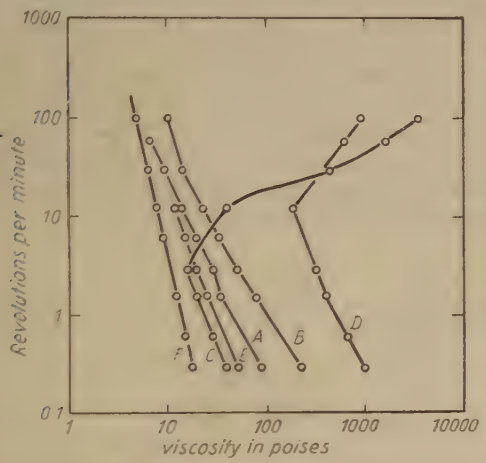


Fig. 21. The effect of resin type on mill-base viscosity. All mill-bases contain 1500 g of *r*-titania, 75 g of solid resin, and 360 g of solvent (mainly mineral turps). The flow curves correspond to mill-bases containing following resins: *A*. Beckasol P381, *B*. Beckasol P470, *C*. Beckasol B34, *D*. Rhodene KB6150, *E*. Synhal DM, *F*. linseed-penta-phthalate resin

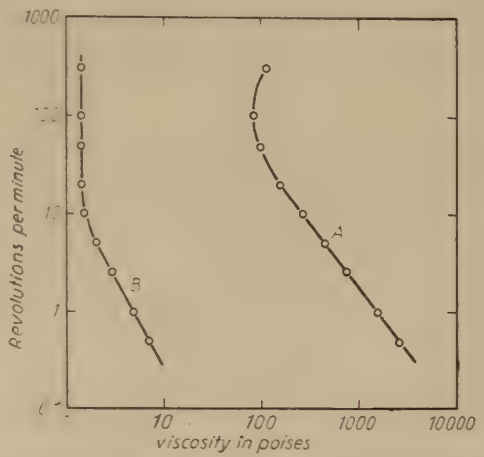


Fig. 22. The effect of resin type on the mill-base viscosity. The flow curves *A* and *B* correspond to titania/china clay suspensions in high viscosity (*A*) and low viscosity (*B*) alkyd resin. The grinding conditions and concentrations were constant

either specially designed to be thixotropic, as is the case with thixotropic alkyds, or it may be due simply to the precipitation of the resin molecules in a form of highly-coiled, solid-like, aggregates. The flocculation of pigment particles may be due to the agglutination of the otherwise, perhaps, dispersed particles by the precipitated polymer or resin. The shape of the "viscosity-rate of shear" curve does not change much with an increase of temperature. The sediment is very glue-like and very difficult to re-disperse.

VIII. and *IX.*: *Thixotropic-Dilatant* with *Rupture* and *Newtonian-Dilatant* with *Rupture*, respectively. The systems IV and V can be characterized by *rupture*. This means that under high rates of shear a mechanical breakdown of aggregates and of the network takes place. Both are accompanied by a decrease in the is precipitated and another part is capable in arranging into a three-dimensional network, the liquid phase itself will have the characteristics of a thixotropic-dilatant system (17). If the pigment is incorporated in such liquid,

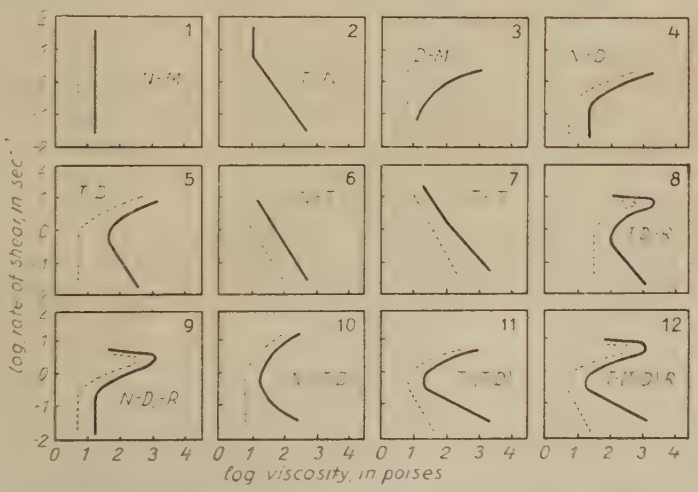


Fig. 23. Micro-Rheological classification of mill-bases and pigment suspensions in non-aqueous media. The full curves represent typical suspensions of each class. The dotted curves show the contributions of the respective liquid phases. For legend see text. *N* = *Newton*ian, *T* = Thixotropic, *D* = Dilatant, *R* = rupture. *N–T* indicates a *Newton*ian-Thixotropic system; *T-D,-R* indicates a Thixotropic-Dilatant system with rupture, and so on

the rheological characteristics of suspension can follow closely those of the liquid, when the pigment particles happen to be totally dispersed (deflocculated), or the thixotropic characteristics can be magnified when the pigment particles after grinding remain

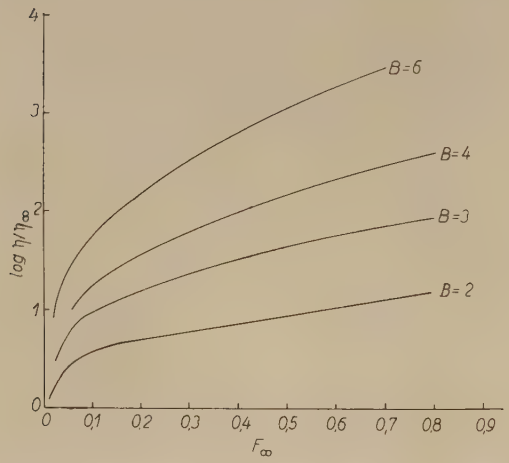


Fig. 24. Relationship of viscosity ratio η/η_∞ (where η is the viscosity at 2 r.p.m.) and the hydrodynamic volume of the solid phase at total pigment dispersion, F_∞. The set of curves represents suspensions of various degree of flocculation, β. Viscosity of the liquid phase is 1 stoke. This figure is reproduced from Kolloid-Z., ref. 23

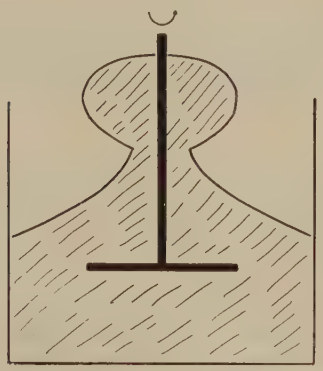


Fig. 25. Schematic representation of one of the forms of *Weissenberg* effect observed during viscosity determination of dilatant mill-bases (with *Brookfield* Viscometer)

flocculated. Both systems show adverse properties, as well from the viewpoint of grinding, as from the viewpoint of storage. Paint films prepared from finishes based on such systems show bad brushing properties, bad adhesion and low gloss.

XII. Both above systems, XI and X may be accompanied by rupture, that is by a sudden decrease of viscosity at higher rates of shear. This is explained as being due to the breakdown of the dynamic polymeric network either due to disentanglement of polymeric chains, or more likely, due to the breakdown of primary and/or secondary bonds in aggregates and macromolecules. It is most likely that systems X and XI are only special types of the general systems which may be described as *Newtonian-(Thixotropic/Dilatant)* with *Rupture*, and *Thixotropic-(Thixotropic/Dilatant)* with *Rupture*, respectively.

The determination of equilibrium flow curves of suspensions at two different temperatures enables not only to specify the micro-rheological type, but serves as a basis for the micro-rheological analysis.

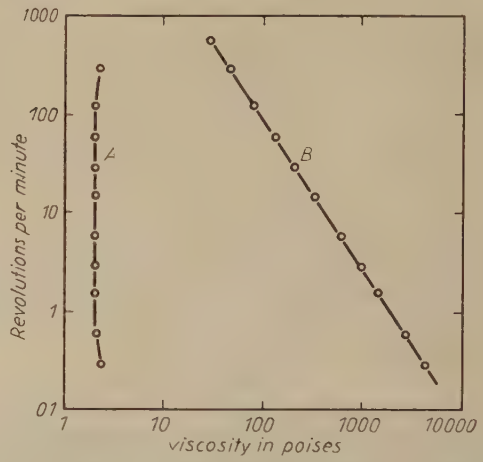


Fig. 26. Effect of the "let-down" stage on mill-base viscosity. The flow curves *A* and *B* correspond to the let-down (dilution) with low- and high-viscosity alkyd resin, respectively. The curve *B* indicates pigment agglutination

A semi-quantitative calculation of sedimentation volume from flow curves, determination of pigments degree of flocculation, determination of pigments hydrodynamic volume at infinite rate of shear or, alternatively, at total dispersion, – on one hand –, and the determination of molecular weight, concentration, hydrodynamic diameter, etc., of the polymeric vehicle, – on the other hand –, may be carried out according to outlines given in refs. 15, 16, 23 and 26.

iv. Grinding Efficiency

The discussion of results *a b* till now was concerned with the phenomena of adsorption, wetting, dispersion, and colloidal nature and rheology of the dispersing medium and the resulting suspension. The processes of grinding require, however, some information on

the role of pigment concentration, resin concentration, size and type of the ball-mills, and, the most important of all, on the formulation of mill-bases.

The effect of pigment concentration in the presence of poor dispersing agents is indicated in table 3. An increase of pigment concentration causes a large increase in the viscosity of the mill base; consequently the efficiency of the mill will be reduced. It may be seen that as the efficiency of the dispersing agents (or medium) increases, the pigment load in the ball-mill can be increased. In the presence of suitable grinding medium it is possible to disperse efficiently *r*-titania up to 82% pigment weight concentration (table 4).

Table 3

Rheological characteristics of pigments dispersions in glycerol at various pigment volume concentrations. (Pigments spec. grav. 4.1; overnight grinding in steel/steel mill)

Rate of shear r.p.m.	PVC: 0.286 viscosity stokes	F_H	PVC: 0.169 viscosity stokes	F_H	PVC: 0.10 viscosity stokes	F_H
3	722	0.673	82.7	0.528	31.0	0.407
6	452	0.650	55.0	0.483	23.2	0.359
15	293	0.623	34.1	0.420	16.8	0.295
30	197	0.598	24.8	0.370	14.2	0.257
60	141	0.573	19.1	0.322	12.2	0.219
120	106	0.550	15.3	0.275	11.1	0.194
300	73	0.515	12.4	0.228	10.3	0.172
600	52	0.477	11.8	0.211	9.4	0.141

Table 4

The effect of surface activity of the dispersing medium on the pigment load. Compared mill-bases have viscosity of 4 poises at 10 RMP

Dispersing medium	Weight % of pigment	Pigment volume concentration
safflower-penta-alkyd	79.5	52%
linseed-glycerol-phthalate	71.5	39.9%
oleic acid	18.0	4.4%
Aluminium stearate	59.0	28%

The effect of resin concentration on the pigment grinding at constant pigment load, and at constant solvent strength, (the solvent being a good solvent), is as follows: At too low resin concentrations the amount of resin (or other dispersing medium) present will be not adequate to wet and disperse all pigment; at the same time, the viscosity of the liquid phase will be reduced to the viscosity of the solvent and an excessive wear of balls and casing will occur. At too high resin concentrations an appreciable viscosity of the liquid phase reduces the efficiency of grinding. There is, however, in between a region of optimum resin concentration. This optimum corresponds to the amount of resin required for adsorption plus the amount of resin required to impart the liquid phase, the viscosity of not less than 20 cst. In the case of resin solution showing dilatant characteristics, the efficiency of grinding will be reduced, between others, due to the cushioning effect of resin phase at the moment of balls impact and corresponding high rates of shear (table 5).

Table 5

The effect of resin concentration on the viscosity of mill-bases. Pigment (*r*-titania), 1500 g.; total liquids 600 g. Resin: linseed-glycerol-phthalate alkyd

Solid resin content	3	6	15	30	60	120	300	600 RMP
15 g	350	200	90	51	27	14.5	6.6	4.1
37 g	2	1.7	1.2	1	1	1	1	1
50 g	4.8	3.6	2.6	2.1	2	2	2	2
150 g	5.3	4.0	2.8	2.4	2.6	2.8	3	4
225 g	53	49	50	50	48	41	31	25

The effect of the size of mills was compared only in the range $^1/_2$ gallon till 2 gallons. The enclosed data, table 6, shows clearly that a larger mill performs more efficiently. This is not unexpected, and the mechanical background was already quoted in introduction The effect was compared on the basis of equal grinding time and equal number of revolutions.

Two types of mills were used: ceramic and steel. Steel mills are more efficient, as again may be expected from mechanical considerations. This point may be of importance when the data obtained in laboratory mills are compared with data obtained in huge factory mills.

The required grinding times will be highly dependent on the adsorption-dispersion phenomena and on the rheological types of the mill bases. Unless otherwise mentioned, the grinds were carried out overnight. No quantitative relationship was obtained. The time of grinding was of no importance in the case of pigments which do not reduce in size during grinding. In the case of soft pigments, which increase in surface area during grinding, excessive grinding causes increasingly higher flocculation. In a couple of experiments the ball-mill grinding was carried on for a week. The resulting colloidal-size pigment was extremely good gelling agent, even if added in small quantities (table 7).

The grinding time and pigment volume concentrations were correlated in the case

Table 6

The effect of the size of the ball-mill on the viscosity of mill-bases

i. Composition of mill-bases

Code	Pigment	Resin	Solvents
V.	*r*-titania 1500 g	long oil linseed-penta-phthalate, 133 g	mineral turps 265 g
VI.	*r*-titania 1500 g	penta-phthalate alkyd 100 g	mineral turps 240 g
VII.	*r*-titania 1500 g	long oil linseed-penta-phthalate 100 g	mineral turps 240 g
VIII.	*r*-titania 1500 g	penta-phthalate alkyd 133 g	mineral turps 256 g

ii. Viscosity in poises at RPM, at constant grinding time.

Ball-mill	Code	0.5	1	2.5	5	10	20	50 RPM
2 gls	V.	35	26	17	14	14	14	14
1 gl	V.	43	29	20	18	17.5	18	25
1/2 gls	V.	51	39	29	27	29	30	35
1/4 gls	V.	86	74	64	65	66	72	82
2 gls	VI.	57	40	25	20	17	15	13
1 gl	VI.	67	48	32	26	22	17	14
1/2 gls	VI.	80	54	39	30	27	25	28
1/4 gls.	VI.	106	92	76	69	65	40	40
2 gls.	VII.	32	25	19	17	15	13	11
1 gl.	VII.	66	57	48	42	37	30	26
1/2 gls.	VII.	80	70	55	48	37	30	30
1/4 gls.	VII.	144	149	130	108	80	80	60
2 gls.	VIII.	16	10	6.4	5	4	3.8	3.3
1 gl.	VIII.	25	16	8.3	5	4	3.3	3.3
1/2 gls.	VIII.	53	33	18	12.7	9.7	8.8	12
1/4 gls.	VIII.	74	53	54	45	75	200	—

iii. Viscosity in poises, at RPM, at equal number of revolutions

Ball mill	Code	Time of grinding	0.5	1	2.5	5	10	20	50 RPM
2 gls.	VIII.	4 hours	45	29	17	12	10	9.1	8.8
1 gl.	VIII.	3 h. 8 min.	71	53	34	27	24	22	30
1/2 gls.	VIII.	2.h. 34 min.	112	64	43	39	50	50	60

of Newtonian media by *Wirsching*, *Haug* and *Hamann* (14). They suggested equation:

$$\mathrm{PVC} = C_1 \ln t + C_2$$

where: PVC is the pigment volume concentration, t is the time of grinding required to obtain equilibrium dispersion, further grinding not improving pigment dispersion; C_1 and C_2 are constants. The values of C_1 were found to decrease in the presence of wetting aids, and the values of C_2 were found to increase with an increase in temperature.

Table 7

Grinding coefficient of some pigments

Pigment	Grinding coefficient = Active surface area before grinding / Active surface area after grinding
r-titania	1/1
asbestine	1/2
talc	1/5
aluminium silicate	1/1.1
carbon black	1/3
china clay	1/2.5

Attention: the active areas corresponding to soaps and fatty acids were determined before and after overnight grinding using techniques described in ref. 19.

They suggested that these constants have a following physical meaning (14): the constant C_2 is a measure of wetting of the pigment by the medium, and the constant C_1 is related to the degree of flocculation and ease of breakdown of the flocculate. It may be feasible that the constant C_1 is related to the surface area of the pigment and to the dispersing efficiency of the medium, while the constant C_2 might be related to the fraction of the wettable area of the total surface area.

The efficient grinding of pigments in non-aqueous media depends mainly, however, on the formulation of the mill-base, that is on the selection of a medium of some composition suitable for the respective pigment. It is not possible to give now, and most likely not yet for a very long time, a general formula which would suit any pigment. There are however some general points which may help to direct the empirical approaches into right direction.

Firstly, the medium employed has to have the property of wetting and dispersing the

specific pigment. Now, this looks quite obvious, but in the practice this point is often neglected. It has to be remembered that there does not exist a medium (resin or polymer) suitable for all pigments. Due to the variety in the surface characteristics of pigments, the media employed should be "custom-made" to suit particular pigment; that is, they have to contain polar groups corresponding to the available active areas on the pigment surface.

Secondly, the resin (polymer) employed has to be soluble in the solvent used. Again this looks pretty obvious, but in reality it is often forgotten that the solubility of the resin (polymer) used as the wetting and dispersing medium decreases as a fraction of this medium is adsorbed onto the pigment. The decrease of solubility is due to the changes of the molecular weight distribution, as mostly the lowest molecular weight polymer molecules are adsorbed. The mobility of low molecular weight fraction is larger, while the high molecular weight fraction tends to form aggregates (dimers, trimers, etc.) which are less mobile and contain less free polar groups required for attachment to the pigment surface. When the solvent used is too weak (that is, the CED or EDM value difference between polymer and solvent is too large), resin precipitates and/or forms a network. Precipitated resin tends to agglutinate pigment particles. Resin aggregates forming a network structure prevent efficient grinding. The energy expended in the mill will thus go preferentially into rupture of resin molecules and aggregates, instead into grinding of pigment particles.

Thirdly, the pigment-medium ratio has to depend on two factors. The first one depends on the surface area of the pigment, effective volume of the pigment and the dispersing efficiency of the medium. The second one requires that enough non-adsorbed resin remains in the liquid phase to retain viscosity of the medium in order of 10–30 cst. The larger is the surface area of the pigment, the larger will be the effective volume of the pigment (solid) phase, or the smaller the critical pigment volume concentration (CVPC), and thus a larger amount of medium is required to disperse a fixed amount of the pigment. The more efficient is the medium (the more effectively its molecules are adsorbed onto pigment surface dispersing pigment particles, but, simultaneously, without decreasing the solubility of the medium), the smaller amount of such medium is required to disperse a fixed amount of pigment. When the mill-base contains more than one type of pigment, one of these pigments may be dispersed while the others may remain flocculated. The selective dispersion and flocculation is quite possible, and is due to the selective polar adsorption phenomena. Thus, it is possible to obtain Thixotropic-Newtonian system in which the thixotropic component is due only to one of the pigments present.

Fourthly, care should be taken during stabilization of the pigment suspension (during so-called "let-down" stage). Sedimentation of pigment particles is prevented or slowed down by an addition of higher viscosity resin solution. This added resin solution should be of such composition that no "colloidal shock" will take place. If the added resin solution contains too poor solvent, a precipitation of the original grinding medium may take place, an agglutination of pigment particles follows. Such agglutinates will settle rapidly and the sediment formed will be a hard cake, practically impossible to re-disperse.

One more aspect has to be stressed. The order of addition of the mill-base components may have a great significance. This fact was observed already by many (14, 35, 36, 37, 15).

Conclusions

The grinding and dispersion of pigments in non-aqueous media represents an important stage in the manufacture of paints, inks, etc. The pigment-vehicle interaction predetermines a number of the subsequent properties of the final products, including the presence or absence of flocculation and agglutination of pigment particles, bad settling, precipitation of resins, etc. These colloidal phenomena can be evaluated and analysed by means of determination and subsequent interpretation of the respective rheological curves. Any particular rheological type corresponds to the strictly defined colloidal structure of the solid and the liquid phases.

The optimum type of the final mill-base is of the Newtonian-Newtonian characteristic, or as close to this characteristic as possible. As it is quite common to grind more than one pigment simultaneously, a Thixotropic-Newtonian system may be obtained in which the thixotropic component is due only to one of the pigments present. This effect is due to

the heterogeneous nature of solid surfaces and to the large variations in the surface characteristics ("fingerprints") of pigments.

To obtain an efficient dispersion of pigment a suitable grinding medium has to be employed. However, a grinding medium suitable for one pigment does not have to be suitable for another. A suitable medium should fullfill a number of conditions, the most important being, firstly, that it contains polar groups corresponding to the "active" area of the pigment surface, and, secondly, that it is of a Newtonian type. Would the first of conditions be not fullfilled, the adsorption-wetting-dispersion process will not take place. When the first condition is fullfilled but the second is not, the aggregation of resin molecules and the simultaneous decrease of solubility of the resin depleted of its low molecular weight fraction may lead to dilatancy and agglutination phenomena; both of which are highly detrimental to the processes of grinding and dispersion.

The stabilization of pigment suspensions requires an addition of resin solutions containing good solvent, the latter being preferentially of lower molecular weight than the solvent used in the mill-base. It should be apparent, that after stabilization (let-down) of the mill-base, the system should be of Newtonian-Newtonian type (in the case of a single-pigment grind). A welcome addition for stabilization of suspension is so-called thixotropic alkyd. The system will be of Newtonian-Thixotropic type and no settling will take place. The addition of thixotropic alkyd will be of value, however, only when the pigment surface does not contain an active area corresponding to the polyamide groups, or, alternatively, if this area will be satisfied (saturated) with a lower molecular weight polyamide analogue. Otherwise the adsorption of polyamide will take place and, consequently, the thixotropy of the medium will decrease or disappear altogether.

Grinding and dispersion processes are very complex. All effects and causes are interrelated, interwoven and reciprocal. However, each case has to be considered on its own, an understanding of colloidal and interfacial processes, and the related and symptomatic flow characteristics, should be of value in engineering problems.

Acknowledgements

The author is indebted for the support of these researches to the Management of *Taubmans Industries Limited*, and for the past support, to the Management of B.A.L.M. Paints Ltd.

Summary

An investigation was carried out of the surface chemistry and rheology of pigment grinding and dispersion. The effects of pigment surface characteristics, resin types, resin concentration, solvent strength, grinding aids, ball-mill size and grinding times were reviewed. The surface active compounds employed included driers.

The pigment-vehicle interactions, that is the phenomena of adsorption ("Selective polar adsorption") and the corresponding changes in the molecular configurations and the molecular weight distributions of the medium, were related to the efficiency of grinding. The resulting mill-bases (suspensions) were classified on the basis of their *equilibrium* flow curves.

The three typical modes of flow, *Newtonian*, *dilatant*, and *thixotropic*, were found to be intimately related to the colloidal states of the solid and liquid phases. A strict relationship was observed to exist between the colloidal structures of the solid phase (i. e., adsorption, flocculation, agglutination, sedimentation volume, etc.) and the liquid phase (coiling, aggregation, entanglement, etc.) and the respective rheological curves.

The terminology used is based on a two-word term; the first part of the term corresponds to the rheological behaviour of the solid phase, while the second part corresponds to the rheological behaviour of the liquid phase.

It is concluded that using media of suitable rheological type and, at the same time, containing polar groups corresponding to the active areas of the heterogeneous surfaces of pigments, it is possible to grind efficiently and to obtain dispersed (deflocculated) pigment suspensions of great stability.

Zusammenfassung

Diese Untersuchungen betreffen Oberflächen-Chemie und Rheologie von Pigmentmahlung und Dispersion. Die Effekte von Pigmentoberflächen-Charakteristiken, Harztypen, Harzkonzentrationen, Lösungsmittelstärken, Vermahlungshilfsmitteln, Kugelmühlengrößen und Mahlungszeiten werden betrachtet. Die verwendeten oberflächenaktiven Komponenten schließen Trockenmittel ein.

Die Farbstoff-Vehikel-Wechselwirkungen, d. h. das Adsorptionsphänomen (selektive polare Adsorption) und die entsprechenden Veränderungen in den molekularen Anordnungen und in der Molekulargewichtsverteilung des Mediums, werden in Beziehung zur Wirksamkeit der Mahlung gesetzt. Die resultierenden Mühlenbasen (Suspensionen) werden auf Grund ihrer Gleichgewichts-Fließkurve klassifiziert.

Die drei typischen Arten des Fließens: *Newton*sches, dilatantes und thixotropes wurden als engstens in Beziehung zum kolloiden Zustand von den festen und flüssigen Phasen gefunden. Eine strenge Beziehung wurde zwischen den kolloiden Strukturen der festen Phasen (das ist Adsorption, Flockulation, Agglutination, Sedimentationsvolumen usw.) und der flüssigen Phase (Knäuelung, Aggregation, Entschlaufung usw.) und den entsprechenden rheologischen Kurven festgestellt.

Als Terminologie wird ein zweiteiliger Begriff vorgeschlagen; der erste Teil des Begriffes entspricht dem rheologischen Verhalten der festen Phase, während der zweite Teil dem rheologischen Verhalten der flüssigen Phase zukommt.

Es wird geschlossen, daß eine sehr wirksame Mahlung möglich ist und als Ergebnis gut dispergierte Farbstoffsuspensionen von großer Stabilität erhalten werden können, wenn man Materialien von geeignetem rheologischem Typ verwendet, die außerdem polare Gruppen in Anpassung an die aktiven Zentren in der heterogenen Oberfläche der Pigmente enthalten.

References

1) *Rose, H. E.*, Trans. Inst. Chem. Engnrs. **35**, 87 (1957).
2) *Nijman, L. J.*, Brit. Chem. Eng. **3**, 76 (1958).
3) *Andreasen, A. H. M.*, paper read at the Meeting of I. M. Eng., London, 7th November 1956.
4) *Berry, C. E.* and *H. J. Kamack*, Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity **4**, 196 (1957).
5) *Nijman, L. J.*, Brit. Chem. Eng. **3**, 414 (1958).
6) *Matz. W.*, Ähnlichkeitsgrundsatz in der Verfahrenstechnik (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1954).
7) *Rose, H. E.*, Trans. Inst. Chem. Engnrs. **35**, 98 (1957).
8) *Rose, H. E.*, Engineer 1957, April 5th.
9) *Zettlemoyer, A. C.*, Official Digest, Fed. Paint & Varnish Prod. Clubs, **29**, 1238 (1957).
10) *Denning, R.* and *F. K. Daniel*, Official Digest, Fed. Paint & Varnish Prod. Clubs **26**, 37 (1954).
11) *Molliet, J. L.*, Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity **4**, 162 (1957).
12) *Simha, R., H. L. Frisch* and *F. R. Eirich*, J. Phys. Chem. **57**, 584 (1953).
13) *Fischer, E. W.*, Kolloid-Z. **160**, 120 (1958).
14) *Wirsching, F., R. Haug* and *K. Haman*, Dtsch. Farben-Z. 1958, 277 and 311.
15) *Dintenfass, L.*, J. Oil & Col. Chem. Ass. **40**, 761 (1957).
16) *Dintenfass, L.*, J. Oil & Col. Chem. Ass. **41**, 333 (1958).
17) *Dintenfass, L.*, J. Oil & Col. Chem. Ass. (in print).
18) *Dintenfass, L.*, Paint J. Australia & New Zealand 1957, April, 20.
19) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **155**, 121 (1957).
20) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **161**, 60 and 70 (1958).
21) *Dintenfass, L.*, J. Oil & Col. Chem. Ass. **41**, 125 (1958).
22) *Dintenfass, L.*, Paint J. Australia and New Zealand 1957, March, 9.
23) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **163**, 48 (1959).
24) *Dintenfass, L.*, Paint J. Australia and New Zealand 1958, Dec., 18 and 1959, January, 8.
25) *Reiner, M.*, Twelve lectures on theoretical rheology (Amsterdam 1949).
26) *Dintenfass, L.*, Chem. and Ind. **1957**, 141.
27) *Ward, A. F. H.* and *L. Torday*, Nature **162**, 494 (1948).
28) *Dintenfass, L.*, Paint J. Australia and New Zealand **1957**, August, 16.
29) *Lammiman, K. A.*, Paper read before the British Soc. Rheology, 25. 9. 1953.
30) *Bessey, G. E.* and *K. A. Lammiman*, J. Oil & Col. Chem. Ass. **37**, 563 (1954).
31) *Fischer, E. K.*, Colloidal Dispersions (New York 1950).
32) *Bartlet, A. E.*, Official Digest, Fed. Paint & Varnish Prod. Clubs, **17**, No. 243, 76 (1945).
33) *Paulson, R.*, J. Oil & Col. Chem. Ass. **38**, 43 (1955).
34) *Kiselev, A. V., N. B. Kovaleva, A. I. Królev, K. D. Shcherbakova*, Doklady Akad. Nauk SSSR **124**, 617 (1959).
35) *Fischer, E. K.* and *C. W. Jerome*, Ind. Eng. Chem. **35**, 336 (1943).
36) *Carr, W.*, Paint Manuf. **15**, 123 (1945).
37) *Daniel, F. K.*, Official Digest, Fed. Paint & Varnish Prod. Clubs, **28**, 837 (1956).

Aus dem Physiko-chemischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Werk Wuppertal-Elberfeld

Kolloidchemische Eigenschaften von Salzen basisch substituierter Xanthon- und Thioxanthonderivate

Von W. Scholtan

Mit 9 Abbildungen und 7 Tabellen

(Eingegangen am 4. November 1959)

A. Einleitung

Wäßrige Lösungen von Salzen einiger pharmazeutisch wichtiger heterocyclischer Verbindungen (Phenothiazinderivate, Xanthon- und Thioxanthonderivate) besitzen kolloiden Charakter[1]) (1, 2). Bei den Phenothiazinderivaten haben wir die kolloidchemischen Eigenschaften in einer früheren Arbeit bereits beschrieben (1). Im folgenden soll über die Untersuchung der Salze basisch substituierter Xanthon- und Thioxanthonderivate berichtet werden. Die Untersuchung dieser heterocyclischen Verbindungen erscheint aus mehreren Gründen interessant:

1. Bei den Verbindungen der Xanthon- und Thioxanthonreihe, die eine Wirkung gegen die Bilharzia mansoni-Infektion der Maus besitzen, besteht eine direkte Beziehung zwischen dem Mizellgewicht bzw. dem Assoziationsgrad und der spezifischen biologischen Wirksamkeit (2).

2. Von diesen Verbindungen existieren verschieden substituierte Derivate. Auf diese Weise erscheint es möglich, den Einfluß der Konstitution der Verbindung auf die Assoziationstendenz und den Lösungszustand zu erfassen und damit neue Erkenntnisse über die Mizellbildung bei Kolloidelektrolyten zu

[1]) Den Hinweis darauf, daß die Xanthon- und Thioxanthonderivate möglicherweise kolloidchemische Eigenschaften haben könnten, verdanken wir Herrn Dr. *Kölling*.

gewinnen. Die typischen Seifen und die seifenartigen Stoffe, die in jedem Falle aus einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette bestehen, bieten im Vergleich zu den Salzen basisch substituierter heterocyclischer Verbindungen wesentlich einfachere Verhältnisse und geringere Variationsmöglichkeiten.

B. Versuchsmethodik

Der Lösungszustand der Salze der Xanthon- und Thioxanthonderivate in Wasser wurde durch Bestimmung ihres Sedimentationsverhaltens in der Ultrazentrifuge und ihres Diffusionsverhaltens charakterisiert.

Die Bestimmung der Sedimentationskoeffizienten erfolgte in der *Phywe*-Ultrazentrifuge bei 50000 U/min. Die durchschnittliche Versuchstemperatur betrug 23° C. Die Beobachtung und photographische Registrierung erfolgte nach der Methode von *Philpot* und *Svensson*.

Die Sedimentationskoeffizienten der schnell sedimentierenden Miracil-B-Teilchen wurden in der normalen Ultrazentrifugenzelle bestimmt.

Bei den übrigen Xanthon- und den Thioxanthonderivaten, die ein sehr unterschiedliches Teilchengewicht besitzen können, wurde zur Untersuchung des Sedimentationsverhaltens die Unterschichtungszelle von *Meyerhoff* verwendet. Diese gestattet es, den Meßbereich der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge, der bisher nur die Sedimentationskonstanten bis zu 1 S und Molekulargewichte bis zu 10000 zu bestimmen gestattete, bis zu einem Teilchengewicht unter 1000 zu erweitern, so daß auch Stoffe mit sehr kleinem Teilchengewicht damit noch erfaßt werden können.

Die Diffusionskoeffizienten wurden in einer Diffusionsapparatur unter Verwendung der optischen Einrichtung des Elektrophoreseapparates Focal B bei 23° C bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten des Miracils wurden dabei nach einer Differentialmethode ermittelt: Eine verdünnte Miracillösung wurde mit einer konzentrierteren Miracillösung überschichtet. Der Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen betrug jeweils 0,4%. Die nach der Flächenmethode berechneten Diffusionskoeffizienten D_A wurden der durchschnittlichen Konzentration zugeordnet.

Die Konzentration der untersuchten Lösungen betrug in allen Fällen 1,5% (Ausnahme: Miracil-B-Lösungen). Da die kritische Konzentration der untersuchten Stoffe unbekannt ist, so wurde eine möglichst große Konzentration gewählt, um bei assoziierten Stoffen mit einiger Wahrscheinlichkeit in das Gebiet der Mizellen zu kommen. Da bei den bisher bekannten Stoffen die kritische Konzentration um so größer ist, je kleiner ihr Teilchengewicht ist, so kann bei Stoffen, deren kritische Konzentration c_k größer als 1,5% sein sollte, aus dem hohen Wert von c_k auf einen recht niedrigen Assoziationsgrad geschlossen werden.

Allen Lösungen wurde 0,2% NaCl zugesetzt, um die bei der Sedimentation und Diffusion von Kolloidelektrolyten auftretenden, durch die Ladung der Teilchen bedingten Komplikationen möglichst weitgehend auszuschalten. Dazu wäre zwar ein möglichst großer NaCl-Gehalt notwendig. Bei den untersuchten Verbindungen zeigt es sich jedoch, daß viele Stoffe bereits bei einem Gehalt von 0,5% auszufallen beginnen. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, mußte daher der NaCl-Gehalt auf 0,2% herabgesetzt werden.

Die gemessenen Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten gestatten es, Näherungswerte der Teilchengewichte zu bestimmen. Exakte Teilchengewichte erhält man nach der *Svedberg*schen Formel:

$$M = \frac{RT}{1 - V\varrho} \cdot \frac{s_0}{D_0}.$$

In dieser Gleichung bedeuten:

M = Teilchengewicht
R = allgemeine Gaskonstante in erg/C°
T = absolute Temperatur
V = partielles spezifisches Volumen der Substanz
ϱ = Dichte des Lösungsmittels
s_0 = Sedimentationskonstante = auf die Konzentration Null extrapolierter Sedimentationskoeffizient
D_0 = Diffusionskonstante (auf die Konzentration Null extrapoliert).

Dazu müssen die auf die Konzentration Null extrapolierten Sedimentations- und Diffusionskonstanten bekannt sein. Da die Bestimmung dieser Konstanten nur mit einem sehr erheblichen Arbeitsaufwand durchzuführen ist, andererseits aber die genaue Teilchengrößenbestimmung bei den Xanthon- und Thioxanthonderivaten ein untergeordnetes Interesse besaß, so wurden die gemessenen Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten unmittelbar zur Berechnung der Teilchengewichte verwendet. Da beide Größen infolge der Konzentrationsabhängigkeit erheblich größer sind als die entsprechenden auf die Konzentration Null extrapolierten Konstanten, so kann damit gerechnet werden, daß der aus den Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten gebildete Quotient durch teilweise Kompensation der Fehler annähernd gleich dem aus den Sedimentations- und Diffusionskonstanten gebildeten Quotienten ist. Wir sind uns bewußt, daß die nach dieser Methode berechneten Werte nur Näherungswerte der Teilchengröße darstellen und mit einem erheblichen Fehler behaftet sein können. Zur Berechnung exakter Mizellgewichte müssen in jedem Falle die auf die Konzentration Null extrapolierten Sedimentations- und Diffusionskonstanten bestimmt werden.

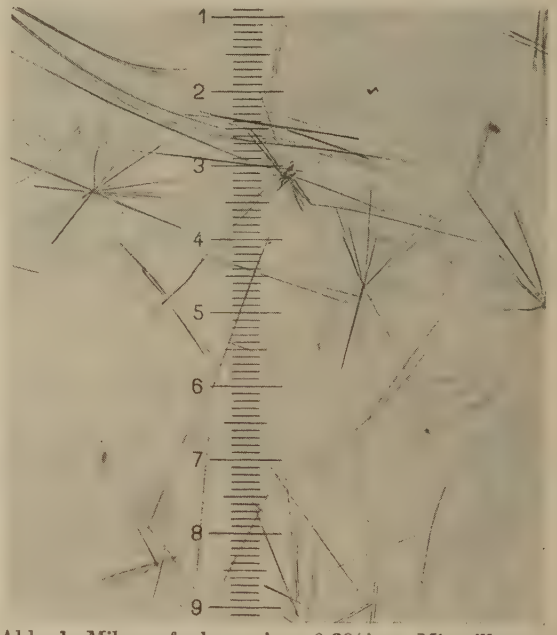


Abb. 1. Mikroaufnahme einer 0,2%igen Miracillösung (ein Teilstrich = 2 μ)

Die zur Untersuchung verwandten Miracil-B-Lösungen wurden jeweils vor dem Versuch neu angesetzt. Die Miracillösungen blieben nach der Herstellung meist während längerer Zeit klar durchsichtig und unverändert. In einigen Lösungen bildete sich jedoch beim Stehen eine aus feinen Nädelchen bestehende Trübung (vgl. Abb. 1). Bei den Miracillösungen treten also Alterungserscheinungen auf. Diese sind unseres Erachtens auch die Ursache dafür, daß die bei Wiederholungsversuchen ermittelten Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten eine größere Streubreite aufweisen, als sie bei synthetischen makromolekularen Stoffen gefunden wird. Eine Bestimmung der Sedimentationskoeffizienten scheint uns beim Miracil daher nur mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4% möglich zu sein.

Das partielle spezifische Volumen des Miracils B wurde pyknometrisch aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte verschieden konzentrierter Miracillösungen bestimmt. Bei 20° C wurde dafür ein Wert von $V = 0{,}761$ gefunden.

C. Einfluß der Konstitution der Verbindung auf das Mizellgewicht

Die Ergebnisse der an den verschiedenen Xanthon- und Thioxanthonderivaten erhaltenen Sedimentations- und Difiusionsmessungen und die aus diesen Messungen berechneten Näherungswerte des Mizellgewichts und des Assoziationsgrades sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt[2]).

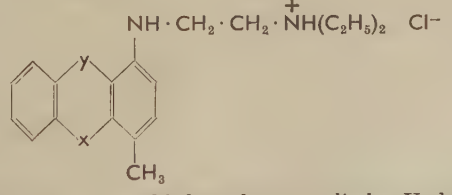
[2]) Alle Präparate der Tab. 1–3 wurden von Herrn Dr. *Hans Maus* † hergestellt und uns freundlicherweise von der Pharmazeutisch-wissenschaftlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG. zur Verfügung gestellt.

1. Einfluß der Konstitution des heterocyclischen Kerns

Der Einfluß, den die Konstitution des heterocyclischen Kerns auf den Assoziationsgrad ausübt, ist aus einem Vergleich der Verbindungen 1–5 ersichtlich. In Lösungen des Präparates 1 lagert sich nur eine geringe Zahl von Ionen zu einem Assoziat mit einem mittleren Assoziationsgrad (AG.) von 6 zusammen. Einen nur wenig erhöhten mittleren AG. besitzen die entsprechend substituierten Derivate des Xanthens (Präparat 2) und des Anthrachinons (Präparat 3). (AG. = 9 bzw. 7). Der Ersatz der CH_2-Gruppe des Xanthens durch eine CO-Gruppe hat ebenso wie der Ersatz des Sauerstoffatoms des Xanthons durch eine CO-Gruppe nur einen geringen Einfluß auf den AG. Wird jedoch das Sauerstoffatom des Xanthons durch ein Schwefelatom ersetzt, so steigt der AG. dieser Verbindung (Präparat 4). die ein Derivat des Thioxanthons darstellt, sehr stark an. 54 Ionen dieses Stoffes vereinigen sich zu einer Mizelle. Wird das Schwefelatom des Xanthonderivates durch eine SO_2-Gruppe ersetzt, so geht das Assoziationsvermögen der Verbindung vollkommen verloren. Das Präparat 5 ist nicht mehr assoziiert.

Über die Ursachen, die diesen großen Unterschied des AG. bedingen, lassen sich zunächst nur gewisse Vermutungen äußern. Es wäre möglich, daß die starken *van-der-Waals*schen Kräfte, die von den Ionen des Präparates 4 auf Grund seiner voluminösen Schwefelatome ausgehen, den hohen AG. bedingen. Dieser könnte ferner durch die größere Hydrophobie des schwefelhaltigen heterocyclischen Ringes mitverursacht sein. Einen entscheidenden Einfluß auf die Assoziation könnte ferner der aromatische Charakter des Ringsystems besitzen. In der nichtassoziierten Verbindung 5 ist der aromatische Charakter des mittleren Ringes durch die SO_2-Gruppe aufgehoben.

Tabelle 1

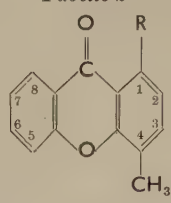


Konstitution und physikalisch-chemische Daten verschiedener heterocyclischer Verbindungen

Präparat	*x*	*y*	s_{20} in *Svedberg*	$D_A \cdot 10^7$ in cm²/sec	V_{20}	Mizellgewicht *M*	Assoziat.-grad
1	O	CO	0,48	31,9	0,803	1850	6
2	O	CH_2	0,57	26,4	(0,800)	2630	9
3	CO	CO	0,44	22,8	(0,800)	2360	7
4	S	CO	2,52	10,9	0,817	18400	54
5	SO_2	CO	0,15	39,4	(0,800)	465	1

1,5%ige Substanzlösung in 0,2% NaCl bei normaler Temperatur. Die eingeklammerten Werte für V_{20} sind nicht experimentell bestimmt, sondern von Verbindungen mit ähnlicher Konstitution übernommen.

Tabelle 2



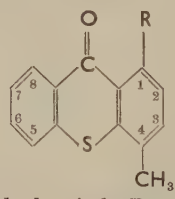
Konstitution und physikalisch-chemische Daten von Xanthonderivaten

Präparat	*R*	Substituent	s_{20} in *Svedberg*	$D_A \cdot 10^7$ in cm²/sec	V_{20}	Mizellgewicht *M*	Assoz. grad
1	—NH—$(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		0,48	31,9	0,803	1850	6
6	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	6—OH	0,32	25,5	(0,800)	1530	5
7	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	7—CH_3	0,30	32,7	(0,800)	1120	3
8	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	2—CH_3	0,30	30,1	0,808	1260	4
9	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	5—O · CH_3	0,29	27,4	0,793	1230	4
10	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	7—Cl	0,60	18,6	0,757	3210	9
11[1])	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	6—Cl	$s_0 = 7{,}70$	$D_0 = 2{,}27$	0,761	348000	970
12	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H_2—C_2H_5$ Cl^-		0,43	31,0	(0,800)	1690	5
13	—$\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		0,08	55,4	0,823	198	1
14	—$\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	6—Cl	0,38	57,6	(0,800)	805	3

1,5%ige Substanzlösung in 0,2% NaCl bei normaler Temperatur. Die eingeklammerten Werte für V_{20} sind nicht experimentell bestimmt, sondern von Verbindungen mit ähnlicher Konstitution übernommen.

[1]) Für das Präparat 11 (früherer Handelsname Maricil B) sind für die Sedimentations- und Diffusionskonstanten die auf die Konzentration Null extrapolierten Werte (vgl. Tab. 6) eingesetzt.

Tabelle 3



Konstitution und physikalisch-chemische Daten von Thioxanthonderivaten

Präparat	R	Substituent	s_{20} in *Svedberg*	$D_A \cdot 10^7$ in cm²/sec	V_{20}	Mizellgewicht *M*	Assoz. grad
4	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		2,52	10,9	0,817	18400	54
15	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-	2—CH_3	0,40	33,0	0,801	1480	4
16	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H(CH_3)_2$ Cl^-		1,18	14,8	0,745	7600	24
17	—$NH(CH_2)_2 \cdot \overset{+}{N}H$ H Cl^-		1,09	12,4	0,736	8090	24
18	—$NH(CH_2)_3 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		0,95	13,5	(0,800)	8590	24
19	—$NH(CH_2)_5 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		1,08	12,8	(0,800)	10370	27
20	—$NH(CH_2)_3 \cdot \overset{+}{N}H(CH_3)_2$ Cl^-		1,67	10,55	(0,800)	19320	59
21	—NH—$CH(CH_3)(CH_2)_3\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		0,87	14,6	(0,800)	7260	19
22	—NH—$CH_2(CHOH) \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		0,95	14,6	(0,800)	7930	21
23	—$NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2$ Cl^-		0,71	31,8	(0,800)	2720	7

1,5%ige Substanzlösung in 0,2% NaCl bei normaler Temperatur. Die eingeklammerten Werte für V_{20} sind nicht experimentell bestimmt, sondern von Verbindungen mit ähnlicher Konstitution übernommen.

2. Einfluß eines am Kern befindlichen Substituenten

Der AG. der Xanthon- und Thioxanthonderivate 1 und 4 wird durch Ersatz einzelner Wasserstoffatome durch verschiedene Substituenten verändert.

Durch die zusätzliche Einführung einer CH_3-Gruppe in 2-Stellung (Präparat 8 und 15) geht der AG. sowohl beim Xanthon- als auch beim Thioxanthonderivat zurück. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Rückgang beim Thioxanthonderivat, dessen AG. von 54 auf 4 absinkt. Dagegen verringert sich der mittlere AG. beim Xanthonderivat nur wenig, und zwar von 6 auf 4.

Ein ähnlich kleiner Rückgang wird beobachtet, wenn die CH_3-Gruppe nicht in 2-Stellung, sondern in 7-Stellung eingeführt wird (Präparat 7). Der Einfluß, den eine Methoxylgruppe oder eine Hydroxylgruppe auf den AG. der Xanthonderivate ausübt, ist sehr gering. Die Präparate 6 und 9 besitzen mit einem mittleren AG. von 5 und 4 fast den gleichen AG. wie das Xanthonderivat 1.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß durch Einführung eines Substituenten, wie z. B. einer CH_3-, CH_3O- und OH-Gruppe, in das heterocyclische Ringsystem der AG. der Ausgangssubstanz entweder unverändert bleibt oder absinkt. Wir möchten annehmen, daß das Absinken des AG. auf sterische Behinderung bei der Zusammenlagerung der Ionen zurückzuführen ist. Dagegen scheinen die aufgeführten Substituenten auf die Assoziationstendenz bei der Mizellbildung keinen verstärkenden Einfluß auszuüben.

Eine Ausnahmestellung unter den Substituenten nimmt das Chlor ein. Im Gegensatz zu den aufgeführten Substituenten wird durch Einführung eines Chloratoms der AG. der heterocyclischen Verbindungen erhöht. Bereits bei der Untersuchung der Phenothiazinderivate wurde gefunden, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor im Präparat 4 den AG. von 37 auf 64 bei Megaphen (Präparat 1) erhöht. Eine ähnliche Erscheinung kann auch beim Xanthonderivat 1 beobachtet werden. Von entscheidendem Einfluß ist dabei die Stellung des Chloratoms. Eine Verbindung, die das Chloratom in 7-Stellung enthält (Präparat 10), besitzt bereits ein Teilchengewicht, das etwa doppelt so groß ist wie das der chlorfreien Verbindung 1. Eine überraschend große Erhöhung des AG. tritt durch die Einführung des Chloratoms in 6-Stellung ein (Präparat 11). Der AG. wird dadurch von 6 um mehr als den hundertfachen Betrag vergrößert, nämlich auf 970. Für das Präparat 11 stellt das Teilchengewicht jedoch keineswegs den maximalen Wert dar. Durch Erhöhung des NaCl-Gehaltes der Lösung kann eine weitere Steigerung des Mizellgewichts bewirkt werden.

3. Einfluß der Konstitution der Seitenkette

Die Seitenkette der Xanthonderivate 4,18 und 19 läßt sich durch die allgemeine Formel wiedergeben:

$$R = \mathrm{NH}\,(\mathrm{CH_2})_n\,\mathrm{N}\,(\mathrm{C_2H_5})_2\,,$$

in der n die Werte 2,3 und 5 annehmen kann. Wird die Zahl der zwischen den beiden Stickstoffatomen befindlichen Methylengruppen von $n = 2$ auf $n = 3$ erhöht, so sinkt dadurch der AG. um mehr als die Hälfte ab, nämlich von 54 auf 24. Eine weitere Erhöhung auf $n = 5$ verursacht nur noch eine geringfügige Veränderung des AG. Dieser erhöht sich dadurch auf 27. Der AG. dieser Gruppe von Verbindungen besitzt also ein Maximum für $n = 2$.

In den Verbindungen 13 und 14 ist die Diäthylaminogruppe direkt mit einem Kohlenstoffatom des Kerns verbunden. Ein Vergleich mit den Xanthonderivaten 1 und 11 zeigt, daß durch den Wegfall der $-\mathrm{NH}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}$-Kette der AG. herabgesetzt wird. So besitzt das Präparat 1 einen AG. von 6. Dagegen liegt die entsprechende Verbindung 13 in monomerer Form vor. Besonders ausgeprägt ist dieser durch den Wegfall der Zwischenkette hervorgerufene Rückgang des AG. bei dem in 6-Stellung chlorierten Xanthonderivat 11, dessen AG von 970 bis auf 3 absinkt.

Eine Verzweigung der zwischen den Stickstoffatomen befindlichen Methylenkette bewirkt nur eine geringfügige Verringerung des AG. Sowohl durch Einführung einer Methyl- als auch einer Hydroxylgruppe (Präparat 21 und 22) wird der AG. im Vergleich zum Präparat 18 nur wenig herabgesetzt, und zwar von 24 auf 19 bzw. 21.

Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits bei den Phenothiazinderivaten gefunden. Latibon (Präparat 5) und Atosil (Präparat 6) besitzen trotz der unterschiedlichen Struktur (Latibon = unverzweigte Seitenkette, Atosil = verzweigte Seitenkette) den gleichen AG. von 25–26.

Wird in der Seitenkette des Präparates 19 eine Methylengruppe durch eine Iminogruppe ersetzt (Präparat 23), so hat diese Substitution eine starke Verringerung des AG. von 27 auf 7 zur Folge.

4. Einfluß der Konstitution der endständigen Aminogruppe

Der Ersatz der Diäthylaminogruppe durch eine Dimethylaminogruppe wirkt sich auf den AG. unterschiedlich aus. Während beim Präparat 18 dadurch der AG., von 24 auf 59 erhöht wird (Präparat 20), tritt dagegen beim Präparat 4 eine Erniedrigung des AG. von 54 auf 24 (Präparat 16) ein. In ähnlicher Weise bewirkt der Ersatz der Diäthylaminogruppe durch eine Piperidingruppe eine Herabsetzung auf 24. Besonders auffällig ist die starke Erniedrigung des AG., wenn in das Xanthonderivat 11 anstelle der Diäthylaminogruppe eine Äthylaminogruppe eingeführt wird. In diesem Falle geht der AG. von 970 (Präparat 11) auf 5 (Präparat 12) zurück. Der große AG. des Präparates 11, das von allen bisher untersuchten Verbindungen das größte Teilchengewicht besitzt, scheint also einmal in Zusammenhang mit der Konstitution der Seitenkette zu stehen und zum anderen durch das Vorhandensein eines Chloratoms in 6-Stellung bedingt zu sein.

Über die Ursache, warum gerade diese Konstitution den außerordentlich großen AG. bedingt, können nur hypothetische Vermutungen geäußert werden. Aromatische Verbindungen, die in ihrem Molekül ein Chloratom enthalten, besitzen eine ausgeprägte polare Struktur. Die polare Gruppe der Moleküle wird in Wechselwirkung mit anderen Molekülen treten und kann dabei auf die π-Elektronen der aromatischen Ringe und in schwächerer Weise auf die Kohlenwasserstoffkette Induktionswirkungen ausüben.

Der Zusammenhalt der einzelnen Ionen in einer Mizelle würde demnach nicht nur, wie bei den Seifen, durch die relativ schwachen, von der Kohlenwasserstoffkette ausgehenden *van der Waals*schen Kräfte bedingt; diesen Kräften würden sich vielmehr starke Dipol- und Induktionskräfte überlagern.

D. Kolloidchemische Eigenschaften des Miracil B

Von den untersuchten Xanthon- und Thioxanthonderivaten besitzt das Miracil B (Präparat 11, Tab. 2) das größte Mizellgewicht. Da es gleichzeitig eine Substanz mit biologischer Aktivität darstellt, so schien es von Interesse, die kolloidchemischen Eigenschaften dieser Verbindung zu untersuchen, wie kritische Konzentration, Mizellgewicht, Abhängigkeit des Mizellgewichts von den Versuchsbedingungen usw.

1. Kritische Konzentration

a) Lichtabsorptionsmessungen

Das Absorptionsspektrum des Miracil (vgl. Abb. 2) zeigt, daß mit steigender Konzentration der Lösung eine geringe Verflachung der Absorptionskurven eintritt: Die molaren Extinktionskoeffizienten der Kurvenmaxima nehmen ab.

Eine ähnliche Veränderung des Absorptionsspektrums wurde beim Megaphen oberhalb der kritischen Konzentration beobachtet (1). Mißt man beim Miracil die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion, z. B. bei 300 mμ, so erhält man wie beim Megaphen eine Gerade, die bei einer bestimmten Konzentration einen Knickpunkt aufweist.

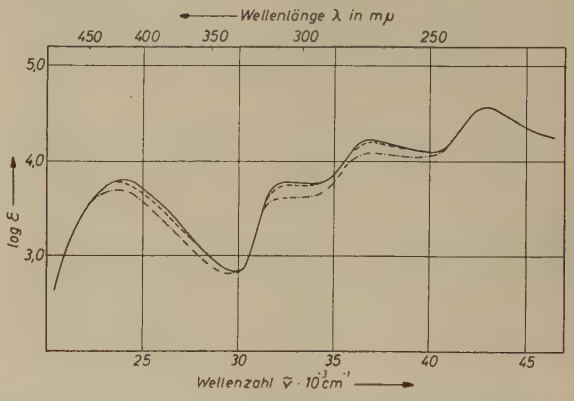


Abb. 2. Konzentrations- und Wellenlängenabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten ε von Miracillösungen in 0,1 n HCl. ——— $2{,}62 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung, – – – $2{,}62 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung, –·–· $1{,}55 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung

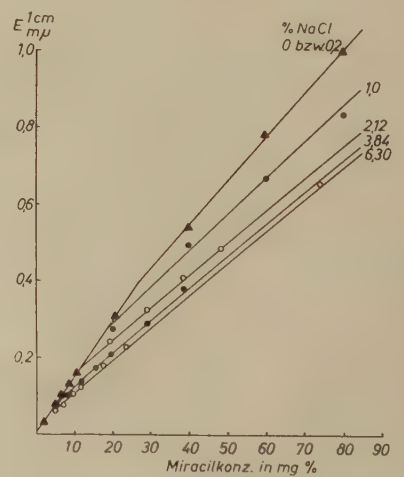


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion $E^{1\,cm}_{300\,m\mu}$ von Miracillösungen mit verschiedenem NaCl-Gehalt

Wie beim Megaphen möchten wir annehmen, daß dieser Knickpunkt mit der kritischen Konzentration zusammenfällt. In Tab. 4 ist die so ermittelte kritische Konzentration in Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt der Lösung zusammengestellt.

Tabelle 4

Kritische Konzentration von Miracil B in Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt, bestimmt aus Lichtabsorptionsmessungen

NaCl-Gehalt in %	Konzentration an Gegenionen in Mol/l	kritische Konzentration in mg%	kritische Konzentration in Mol/l
0	0,02	(27)	0,000684
0,2	0,0542	27	0,000684
1,0	0,1910	19	0,000480
2,12	0,3820	12	0,000304
3,84	0,6760	6	0,000152
6,30	1,0960	2	0,000050

Die Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Gegenionenkonzentration läßt sich im Gegensatz zu den bisherigen Versuchsergebnissen bei Kolloidelektrolyten und beim Megaphen bei der graphischen Darstellung im doppelt logarithmischen Netz nicht mehr durch eine Gerade wiedergeben, sondern ergibt dabei eine stark gekrümmte Kurve. Trägt man jedoch den Logarithmus der kritischen Konzentration c_k gegen die im

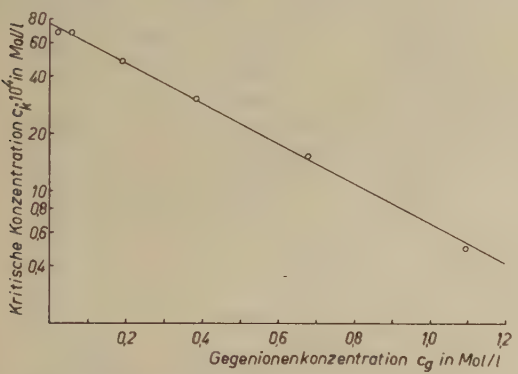


Abb. 4. Abhängigkeit der kritischen Konzentration c_k von der Gesamtkonzentration an Gegenionen c_g für Miracil B

linearen Maßstab dargestellte Gegenionenkonzentration c_g auf, so lassen sich die Versuchsergebnisse selbst bis zu dem hohen NaCl-Gehalt von 6,3% recht exakt durch eine gerade Linie darstellen, die folgender Gleichung gehorcht:

$$c_k = 7{,}75 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-2{,}42 \cdot c_g} \qquad [1]$$

(c_k und c_g in Mol/l)

Die kritische Konzentration nimmt also mit steigender Gegenionenkonzentration nach einem Exponentialgesetz ab.

b) Viskositätsmessungen

Eine weitere Methode zur Bestimmung der kritischen Konzentration liefern im vorliegenden Falle die Viskositätsmessungen. Die Lösungen des Miracils zeichnen sich nämlich durch ihre auffallend hohe Viskosität aus. In NaCl-haltigen Lösungen bewirken bereits Konzentrationen von wenigen mg% einen deutlichen Viskositätsanstieg des Lösungsmittels, der durch weiteren NaCl-Zusatz noch stark erhöht werden kann. Zur Charakterisierung des Viskositätsverhaltens wurde die Viskosität der Lösung mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt in einem *Ostwald*-Viskosimeter[3]) gemessen. Trägt man die relative Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so erhält man Kurven, die bei sehr kleinen Konzentrationen zunächst fast parallel zur Abszisse verlaufen, um bei einer bestimmten Konzentration steil anzusteigen; und zwar ist der Anstieg um so steiler und

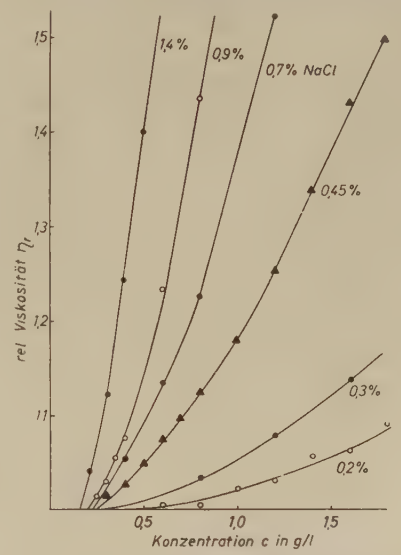


Abb. 5. Konzentrations- und Salzabhängigkeit der relativen Viskosität η_r von Miracillösungen

liegt bei um so kleineren Konzentrationen, je größer der Salzgehalt der Lösung ist (vgl. Abb. 5).

Bei Lösungen, deren NaCl-Gehalt größer als 0,2% ist, werden durch den steilen Viskositätsanstieg der Kurven bestimmte ausgezeichnete Konzentrationen definiert, die in der Tab. 5 zusammengestellt sind.

In der Tab. 5 sind ferner die kritischen Konzentrationen mit aufgeführt worden, wie sie sich aus Lichtabsorptionsmessungen ergeben. Ein Vergleich beider Wertepaare zeigt, daß sie praktisch übereinstimmen. Es ist daher beim Miracil möglich, aus Viskosi-

[3]) Dimensionen des Viskosimeters: Ausflußvolumen: 1,8 cm³; Ausflußzeit von Wasser: 115 sec; Länge der Kapillare: 9 cm.

Tabelle 5
Kritische Konzentration c_k von Miracil B in mg%

NaCl-Gehalt in %	c_k aus Viskositäts-messungen	c_k aus Lichtabsorp-tionsmessungen
0,2	—	27
0,3	27	26
0,45	25	24
0,7	21	22
0,9	20	20
1,4	15	16,3

tätsmessungen die kritische Konzentration der Mizellbildung zu bestimmen. Die Ursache für den steilen Anstieg der Viskositätskurven ist darin zu suchen, daß die Einzelionen die Viskosität des Lösungsmittels nur wenig erhöhen. Diese wird vielmehr erst von den Mizellen bestimmt, die sich oberhalb der kritischen Konzentration bilden. Die Viskositätserhöhung ist dabei um so größer, je größer die Mizellen sind.

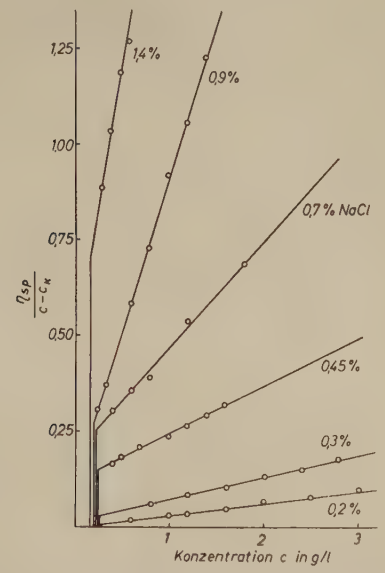


Abb. 6. Konzentrations- und Salzabhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität von Miracillösungen

Die Berechnung von Viskositätszahlen durch Auftragen von $\frac{\eta_r - 1}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ als Funktion der Konzentration ist nicht möglich, da der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate bei der Extrapolation auf die Konzentration $c = 0$ einen negativen Wert ergibt. Berücksichtigt man jedoch, daß die Viskosität der Lösung vor allem von den Mizellen bestimmt wird, die erst von der kritischen Konzentration ab vorliegen, und trägt man nicht η_{sp}/c sondern $\eta_{sp}/c - c_k$ als Funktion der Konzentration auf, so erhält man Geraden, deren Schnittpunkte mit der Ordinate in diesem Falle positive Werte aufweisen (vgl. Abb. 6).

Die Mizellen der Substanz 11 verhalten sich also bezüglich der Viskosität wie die Makromoleküle polymerer Verbindungen. Aus den erhaltenen Viskositätsgraden ist es möglich, den Wert der Größe $\eta_{sp}/c - c_k$ für die kritische Konzentration durch Extrapolation zu bestimmen. Diese Größe ist identisch mit der Viskositätszahl der Mizellen.

2. Mizellgewicht und Teilchenform aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen

Die Ergebnisse der an verschieden konzentrierten Miracillösungen mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt erhaltenen Sedimentations- und Diffusionsversuche sind in der Abb. 7 und 8 graphisch dargestellt.

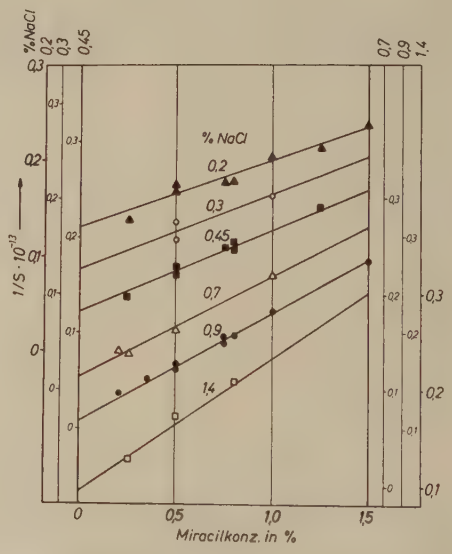


Abb. 7. Abhängigkeit der reziproken Sedimentationskoeffizienten des Miracils von der Konzentration und vom NaCl-Gehalt der Lösung

Aus der graphischen Darstellung ergeben sich durch Extrapolation auf die Konzentration Null die in der Tab. 6 zusammengestellten Sedimentations- und Diffusionskonstanten. Aus diesen Konstanten wurde das Mizellgewicht nach der *Svedberg*schen Formel berechnet (Spalte 5 der Tab. 6).

Die Beziehungen zwischen dem berechneten Mizellgewicht und den Sedimentations-, den Diffusionskonstanten und den Viskositätszahlen sind in Abb. 9 in doppelt logarithmischem Maßstab dargestellt.

Es ergeben sich bei doppelt logarithmi-

Tabelle 6

Physikalisch-chemische Daten von Miracilteilchen in Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt der Lösung

1	2	3	4	5	6	7	8	9
%NaCl	$[\eta]$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	s_0 in *Svedberg*	$D_0 \cdot 10^7$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$M \cdot 10^{-3}$	d in Å	S in Å	S/d	a/b
0,2	7	7,70	2,27	348	38,5	378	9,8	8
0,3	30	7,94	1,10	740	38,8	782	20,2	20
0,45	150	8,20	0,58	1450	40,0	1480	37,0	53
0,7	206	8,77	0,42	2140	41,1	2040	49,5	64
0,9	250	9,27	0,38	2500	42,5	2260	53,0	71
1,4	715	10,40	0,10	10700	45,0	8600	190,0	127

scher Darstellung gerade Linien (die Viskositätszahl der 1,4%igen Miracillösung liegt nicht auf dieser Geraden), die folgenden Gleichungen gehorchen:

$$s_0 = 2{,}99 \cdot 10^{-13} \cdot M^{0{,}073} \quad [2]$$

$$D_0 = 1{,}54 \cdot 10^{-7} \cdot M^{-0{,}872} \quad [3]$$

$$[\eta] = 2{,}26 \cdot 10^{-10} \cdot M^{1{,}88} \quad [4]$$

Das bemerkenswerteste Ergebnis der Versuche ist vor allem die geringe Abhängigkeit der Sedimentationskonstante vom Molekulargewicht. Bei Erhöhung des NaCl-Gehaltes der Lösungen von 0,2 auf 1,4% nimmt

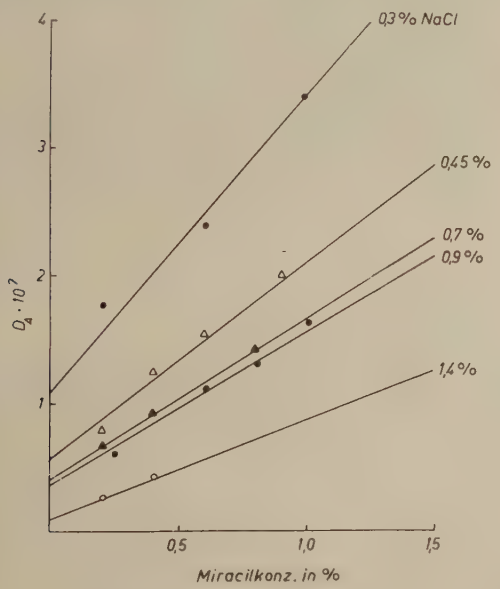


Abb. 8. Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_A des Miracils von der Konzentration und vom NaCl-Gehalt der Lösung. (Die Konzentrationsdifferenz Δc der beiden Lösungen betrug jeweils 0,4%)

das Mizellgewicht von $3{,}48 \cdot 10^5$ bis $10{,}8 \cdot 10^5$, also um annähernd 300% zu. Demgegenüber nimmt die Sedimentationskonstante nur um annähernd 30% zu, und zwar von 7,70 bis auf 10,40 S.

Der für die verschiedenen Molekulargewichte annähernd gleiche Wert der Sedimentationskonstanten nach *Stuart* läßt darauf schließen, daß stäbchenförmige Teilchen in der Lösung vorliegen (3).

Eine Bestätigung dieser Annahme liefert das Viskositätsverhalten. Nur bei stäbchenförmigen Teilchen ist die Viskositätszahl proportional dem Quadrat des Teilchengewichts. Bei allen anderen Teilchenformen ist der Exponent des Molekulargewichts wesentlich geringer und liegt zwischen 0,5 und 1,0. Da beim Miracil der Exponent des Molekulargewichts bei 1,88, also annähernd bei 2 liegt, kann daraus auch auf die Stäbchenform der Teilchen geschlossen werden.

Mit der Annahme der Stäbchenform stimmt schließlich auch das Diffusionsverhalten überein. Bei stäbchenförmigen Teilchen muß die Diffusionskonstante etwas weniger als proportional M^{-1} ansteigen (3). Im vorliegenden Falle beträgt der Exponent von M in der zwischen der Diffusionskonstante und dem Teilchengewicht gültigen Beziehung [3] $-0{,}872$.

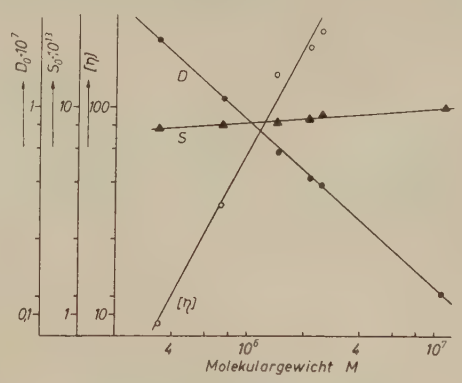


Abb. 9. Beziehungen zwischen den Sedimentationskonstanten, den Diffusionskonstanten und den Viskositätszahlen und dem Mizellgewicht von Miracil

Aus dem hydrodynamischen Verhalten der Miracilteilchen bei der Sedimentation und Diffusion und aus dem Viskositätsverhalten kann übereinstimmend auf das Vorliegen von stäbchenförmigen Teilchen in der Lösung geschlossen werden.

Da bei der Sedimentation evtl. mit einer Orientierung der stäbchenförmigen Teilchen zu rechnen ist, und da diese Orientierung von der Sedimentationsgeschwindigkeit abhängig sein könnte, so haben wir bei einigen Lösungen die Sedimentationskoeffizienten bei verschiedenen Tourenzahlen in einer besonderen Versuchsreihe mit der Spinco-Ultrazentrifuge ermittelt.

Tabelle 7

Bei verschiedenen Tourenzahlen ermittelte Sedimentationskoeffizienten s_{20} in *Svedberg* einer 0,25 bzw. 0,5-%igen Miracillösung

Tourenzahl	0,5% Miracil		0,2% Miracil	
	0,3% NaCl	0,9% NaCl	0,3% NaCl	0,9% NaCl
29500	—	5,8		
39460	5,3	5,6		
50740	5,3	5,8	6,0	8,4
56100	5,5	6,3	6,1	8,5
59780	5,4	5,6	5,3	8,1

Die in der Tab. 7 zusammengestellten Werte zeigen, daß eine Abhängigkeit der Sedimentationskoeffizienten von der Tourenzahl innerhalb der Fehlergrenze der Methode nicht besteht, so daß die auf Null extrapolierten Sedimentationskonstanten zur Berechnung der Teilchengewichte nach der *Svedberg*schen Formel verwandt werden können.

Unter der Annahme von stäbchenförmigen Teilchen können die Dimensionen der Teilchen aus dem Viskositätsverhalten und dem Verhalten bei der Sedimentation und der Diffusion berechnet werden.

Nach *Kuhn, Kuhn* und *Buchner* (4) besteht zwischen der Dicke d bzw. der Länge S der Stäbchen und der Sedimentationskonstante s_0 bzw. der Diffusionskonstante D_0 bei statistischer Orientierung der Stäbchenachse zur Diffusions- oder Sedimentationsrichtung folgende Beziehung:

$$s_0 = \frac{d^2 (\bar{\varrho} - \varrho)}{6\,\eta_0} \qquad [5]$$

$$D_0 = \frac{kT}{\frac{3\pi}{2}\,\eta_0 S}. \qquad [6]$$

In diesen Gleichungen bedeuten

s_0 = Sedimentationskonstante
D_0 = Diffusionskonstante
d = Dicke des Stäbchens
S = Länge des Stäbchens
$\bar{\varrho}$ = Dichte des Teilchens
ϱ = Dichte des Lösungsmittels
η_0 = Viskosität des Lösungsmittels
k = *Boltzmann*sche Konstante
T = absolute Temperatur

Die Dicke der Stäbchen kann also aus der Sedimentationskonstante und die Länge der Stäbchen aus der Diffusionskonstante aus der durch Umformung der Gleichungen [5] und [6] erhaltenen Beziehung berechnet werden:

$$d = \frac{6\,\eta_0\, s_0}{\bar{\varrho} - \varrho} = 0{,}44 \cdot \sqrt{s_0} \qquad [5a]$$

$$S = \frac{2\,kT}{3\,\pi\,\eta_0\, D_0} = 8{,}6 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1}{D_0}. \qquad [6a]$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Spalte 6 und 7 der Tab. 6 zusammengestellt. Für das Verhältnis von Länge zu Dicke der Teilchen ergeben sich daraus die in der Spalte 8 der Tab. 6 aufgeführten Werte.

Das Verhältnis von Länge zu Dicke der Teilchen, das Achsenverhältnis, kann ferner unabhängig von der Sedimentation und Diffusion aus dem Viskositätsverhalten nach *Simha* (5) berechnet werden. (Zur Berechnung der Achsenverhältnisse nach *Simha* müssen die in der Spalte 2 der Tab. 6 angegebenen Viskositätszahlen durch das partielle spezifische Volumen $V = 0{,}761$ dividiert werden.)

Die Berechnungen nach *Simha* gelten für Rotationsellipsoide. Da sehr langgestreckte Rotationsellipsoide sich hydrodynamisch ähnlich wie lange Stäbchen verhalten, so scheint es uns angängig, das Achsenverhältnis aus den Viskositätszahlen nach *Simha* zu berechnen.

Ein Vergleich der nach *Simha* berechneten Achsenverhältnisse a/b (Spalte 9 der Tab. 6) mit den aus Sedimentations- und Diffusionskonstanten berechneten Achsenverhältnissen (Spalte 8 der Tab. 6) zeigt, daß die Wertepaare hinreichend miteinander übereinstimmen. Die Abweichung zwischen den Wertepaaren beträgt mit Ausnahme der 1,4% NaCl enthaltenden Miracillösung etwa 20%.

Für die Dicke der Teilchen ergibt sich aus dem Sedimentationsverhalten ein nur wenig vom NaCl-Gehalt der Lösung und vom Teilchengewicht abhängiger Wert von 38,5 bis 45 Å. An Hand eines aus Atomkalotten nach *Stuart* und *Briegleb* zusammengebauten Atommodells ergibt sich, daß diese Grundfläche z. B. von acht nebeneinander liegenden Miracil-Ionen besetzt sein könnte.

Die gleiche Zahl von Ionen für die Grundfläche der Stäbchen ergibt sich auch auf Grund einer ganz anderen Überlegung: Aus dem Mizellgewicht ist die Gesamtzahl der in einer Mizelle enthaltenen Einzelionen zu berechnen. Diese schwankt bei einem NaCl-Gehalt von 0,2 bis 1,4% etwa zwischen 1000 und 30000. Nimmt man für den Abstand zwischen zwei übereinanderliegenden aromatischen Kohlenwasserstoffringen einen Wert von 3 Å an, so kann man die Zahl der Ionen berechnen, die übereinandergeschichtet werden müssen, um ein Stäbchen der Länge S zu ergeben. Diese Zahl ist gleich $S/3$. Da die Gesamtzahl der Ionen n_g gleich dem Produkt aus der Zahl der übereinanderliegenden Ionen n_h und der Zahl der nebeneinanderliegenden Ionen n_b ist, so ergibt sich für n_b der Ausdruck $n_b = n_g/n_h$. Bei den

vorliegenden Versuchsbedingungen erhält man bei einem NaCl-Gehalt von 0,2 bis 0,9% dafür Werte zwischen 7,7 und 9,2, also durchschnittlich 8.

Eine mögliche und wahrscheinliche Lage dieser acht Miracil-Ionen ergibt sich z. B. dann, wenn diese acht Ionen strahlenförmig auf einer Kreisfläche angeordnet sind, so daß sich die aromatischen Ringe im Zentrum und die hydrophilen Gruppen an der Peripherie dieser kreisförmigen Anordnung befinden.

Eine Zunahme des Teilchengewichts äußert sich vor allem in einer Zunahme der Stäbchenlänge. Stäbchen verschiedener Länge entstehen wahrscheinlich dadurch, daß sich auf die acht Ionen der Grundfläche eine verschiedene Zahl von Miracil-Ionen mit ihren aromatischen Ringen parallel übereinander lagern.

Zusammenfassung

Der Assoziationsgrad von 23 Xanthon- und Thioxanthonderivaten wird mittels Ultrazentrifugen- und Diffusionsversuchen bestimmt. Die meisten der untersuchten Verbindungen liegen in wäßriger Lösung nicht als Einzelionen, sondern in assoziierter Form vor. Der Assoziationsgrad der Verbindung ist sehr unterschiedlich und von der Konstitution der Verbindung abhängig.

Auf den Assoziationsgrad der Verbindung ist von Einfluß die Konstitution des heterocyclischen Kerns und der Seitenkette und die Art der am Kern und an der endständigen Aminogruppe befindlichen Substituenten.

Einen besonders großen Assoziationsgrad besitzt das Miracil B. Dieser wird durch die Einfügung des Chloratoms in 6-Stellung an das 1 Diäthylaminoäthylamino-4-methyl-Xanthon bedingt.

Die kritische Konzentration c_k der Mizellbildung wird durch Veränderung des Absorptionsspektrums des Miracils und durch Viskositätsmessung wäßriger Miracillösungen bestimmt. Die nach beiden Methoden bestimmten Werte der kritischen Konzentration stimmen gut miteinander überein.

Die kritische Konzentration c_k (in Mol/l) nimmt nach folgendem Exponentialgesetz mit der Gegenionenkonzentration c_g ab:

$$c_k = 7{,}75 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-2{,}42 \cdot c_g}.$$

Zur graphischen Darstellung der Viskositätsmessungen wird die Größe $\eta_{sp}/c - c_k$ gegen die Konzentration aufgetragen. Dabei ergeben sich gerade Linien, deren Steigung mit wachsendem NaCl-Gehalt der Lösung zunimmt. Durch Extrapolation auf die kritische Konzentration lassen sich für die Miracilmizellen Viskositätszahlen bestimmen.

Das Mizellgewicht der Miracilteilchen und die Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt der Lösung wird durch Sedimentations- und Diffusionsversuche bestimmt. Zwischen der Viskositätszahl $[\eta]$, der Sedimentationskonstante s_0, der Diffusionskonstante D_0 und dem Mizellgewicht M bestehen bei 23° folgende Beziehungen:

$$s_0 = 2{,}99 \cdot 10^{-13} \cdot M^{0{,}073}$$
$$D_0 = 1{,}54 \cdot 10^{-7} \cdot M^{-0{,}872}$$
$$[\eta] = 2{,}26 \cdot 10^{-10} \cdot M^{1{,}88}.$$

Aus dem hydrodynamischen Verhalten der Teilchen, wie es durch die angeführten Gleichungen charakterisiert wird, folgt, daß die Miracilteilchen als Stäbchen vorliegen, die einen annähernd konstanten Durchmesser von 40 Å und wechselnder Länge aufweisen.

Schrifttum

1) *Scholtan*, Kolloid-Z. **142**, 84 (1955).
2) *Scholtan, Gönnert*, Medizin u. Chemie **5**, 314 (1956).
3) *Stuart*, Makromol. Chem. **3**, 176 (1946).
4) *Kuhn, Kuhn* und *Buchner*, Ergebnisse exakt. Naturwiss. **25**, 1 (1951).
5) *Simha*, J. Chem. Phys. **44**, 25 (1940); *Mehl, Oncley* u. *Simha*, Science **92**, 132 (1940).

From the Chemistry Department, Agra College, Agra (Indien)

Cataphoretic Velocity of Colloidal Particles of Lyophobic Sols under Constant Current. A New Setup to Measure the Boundary Movement under Constant Current

By P. D. Bhatnagar and A. K. Bhattacharya

With 4 figures

(Received August 10, 1959)

Introduction

Burton (1897) gave the simplest method of measuring the migration of the boundary of the colloidal particles in a *U*-tube.

Mukherjee (1923) suggested that the movement of the boundary is full of uncertainties because the resistance of the liquid changes differently at different parts of the *U*-tube to cause fluctuations in the velocity of the boundary. The causes of these variations were more than one for which he suggested improvement in the technique by which the boundary potentials can be measured.

Price and *Lewis* (1933) suggested further improvements to protect the boundary from the electrolysis products by placing the electrodes at a considerable distance by fusing additional attachments to the main *U*-tube and by controlling the voltage across the main *U*-tube by an adjustable potentiometer. In this way the voltage across the *U*-tube was kept constant. They, however, assumed that the potential gradient in the main *U*-tube remained constant, because the potential difference across the subsidiary electrodes was manually controlled; but by critical examination it may be observed that the constancy of the potential difference across the two terminals may not indicate that the potential gradient remains uniform inside the tube from layer to layer in such a heterogeneous system. Further discussion will clarify this point.

The measurement of boundary movement under constant current does not seem to have

been attempted by the previous workers. The simple relation of voltage, current and resistance strikes us to suggest that the migration of the colloidal particles under constant current would give a more correct picture of the internal changes than by studying the cataphoretic velocity under constant voltage conditions. With this end in view the velocity has been measured under constant current conditions and our interesting observations have been put forth in this paper.

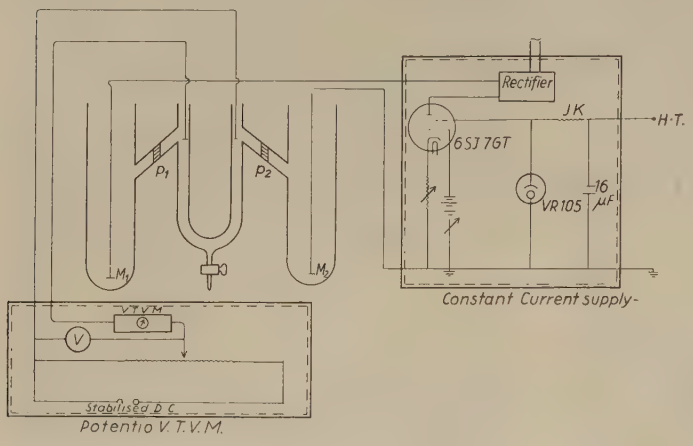


Fig. 1. Scheme of apparatus

Experimental

The apparatus consists of two parts after *Tiselius* pattern, the electrode vessel and the main U-tube fitted by standard glass joints at p_1 and p_2. M_1 and M_2 are the electrodes supplying a constant current, the device for maintaining a constant current is described below:—

A sharp-cutoff pentode 6 SJ 7–GT whose plate current is independent of its plate voltage within a range of 40 to 500 volts (R.C.A. Receiving tube manual p. 0.211) is used in series with the U-tube as shown in the circuit.

The voltage drop across the whole U-tube is first of all determined by the potentio-V.T.V.M. system allowing the required current (0.1 to 0.4 milliamps) to flow through the circuit. The supply voltage from the rectifier is so adjusted that the plate voltage remains sufficiently above 40 volts. Now because of the characteristics of the tube 6 SJ 7, any change in the voltage drop across the U-tube due to changes of the resistance will not change the current in the circuit as long as the plate voltage remains between 40 to 500 volts. The grid of the valve is connected to a series of batteries to give it the required negative potential for the desired amount of current (0.1 to 0.4 milliamps).

In order to measure the potential difference across the main U-tube the potentio-voltmeter system used by *Price* and *Lewis* (1933) is evidently not free of error which arises due to polarisation caused by a flow of current during the short interval of adjusting the system to null point. Thus the potential difference across the main U-tube and the changes in it arising out of the internal changes in its resistance are measured free of the aforementioned error by employing a very high internal resistance V.T.V.M. in place of a low resistance galvanometer in the potentiometer circuit. In this potential measuring device (fig. 1) the terminals of the U-tube of E.M.F. E' are connected to a potentiometer and balanced against a stabilised potential E. Since the V.T.V.M. has the characteristics of allowing negligible currents to flow, it could be used as a direct measuring instrument for the changes in potential due to the internal changes of resistance in the main U-tube with the advantage that practically no current is drained from the main U-tube in the potentiometer circuit.

It was striking to note that the changes in the internal resistance of the U-tube were very appreciable with As_2S_3 sol but in the case of $Fe(OH)_3$ sol it was not so.

Discussion

It is well known that when we keep voltage constant any change in the resistance of a system can be measured in terms of the changes in current, or when we keep current constant, any changes in the resistance of the system can be measured in terms of voltage.

The difficulty in determining the accurate values of current changes during the boundary movement under constant voltage lies in the fact that at every interval one has to regulate manually the voltage as was done by *Price* and *Lewis* which causes a time lag. The use of a suitable vacuum tube circuit to maintain a constant current removes this difficulty of time lag.

How measurements under constant current should give a more correct picture of the internal elements directly follows from the *Ohm*'s law.

Suppose a constant voltage V is maintained across the main U-tube made up of elements having resistances Δr_1, Δr_2 . . . Let the potential difference across one of the element be ΔE.

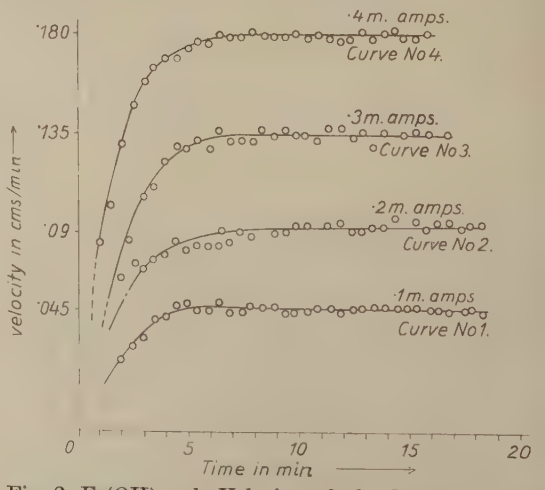


Fig. 2. $Fe(OH)_3$ sol. Velocity of the boundary versus time at different constant current values

Then if there is any change in the resistance and current of this element as is usually the case with the cataphoretic movement of the boundary:

$$\Delta E' = I' X \Delta r' - (A)$$

on the contrary when the current is kept constant, the value of

$$\Delta E' = I X \Delta r' - (B)$$

because I for the element and for the whole system remains the same, hence from the relation $(A)\Delta E'$ is the product of two variables I' and Δr_1 while from the $(B)\ \Delta E'$ is a function of one variable (the resistance).

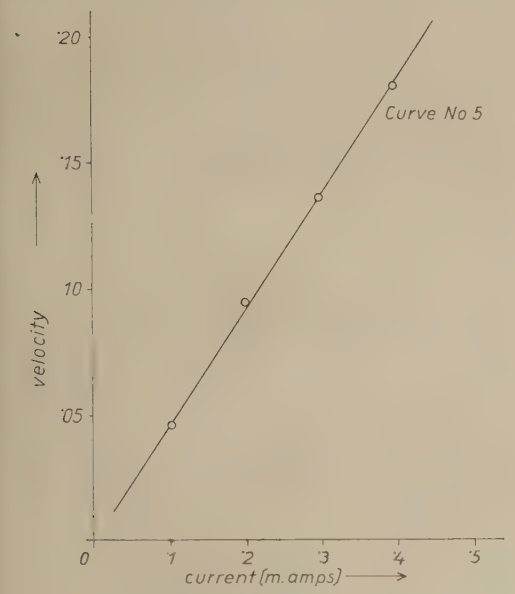


Fig. 3. $Fe(OH)_3$ velocity versus current

Thus it follows that at constant current the measurement of voltage across the elements will give a more correct picture of the changes inside the tube during the cataphoresis.

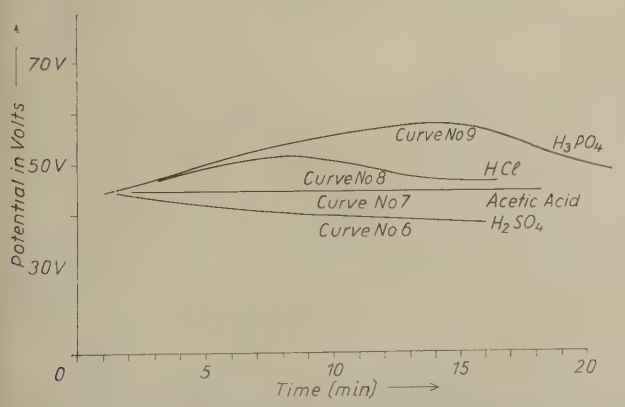


Fig. 4. As_2S_3 sol. Potential developed across the main U-Tube versus time with different acids as supernatant liquids

Before starting the measurements across the elements, which is indeed very difficult, the changes in the potential difference across the whole tube have been studied under constant current. The results obtained under constant voltage have also been given for comparison.

In the case of $Fe(OH)_3$ sol it is very interesting to find that the migration velocity/time curves are not only much more smooth but also the migration velocity remains strictly proportional to the current (curves no. 1, 2, 3, 4 and 5). The observations with As_2S_3 sol were not so satisfactory, probably because of greater changes in the conditions of the particles brought about by passing the current.

The nature of changes in the boundary observed in $Fe(OH)_3$ sol with different concentrations of KCl as supernatant liquids are similar to those observed under constant voltage conditions as previously communicated, vide plates (1 to 8, *Bhatnagar* and *Bhattacharya*, J. Ind. Chem. Soc. **36**, No. 1, 1959).

In the case of As_2S_3 sol when different equiconducting acid solutions were used as the supernatant liquids, the changes in the migration velocity under constant current or voltage were nearly similar.

The potentials developed across the U-tube (curves no. 6, 7, 8 and 9) show that the potential changes are in the order $H_3PO_4 > HCl > H_2SO_4$. The most interesting behaviour was shown by *Acetic* acid in which the potential difference remained constant with time (curve no. 7).

Since the potential changes at the terminals of the U-tube are the resultant effect of the changes in the elements inside, it is not possible in the present state of our knowledge to explain satisfactorily how and why the different supernatant solutions show greater or less changes in the potential developed during electrophoresis under constant current.

Further work is in progress to study the behaviour of the other sols with respect to variations of the potentials developed under constant current.

Summary

The migration velocities of the boundary of As_2S_3 and $Fe(OH)_3$ sols have been measured under constant current. A new set up for measuring the movement of the boundary under constant current has been devised. The changes in the boundary movement with time have been observed under constant current condition and it has been discussed and suggested that measurements of cataphoretic velocity of colloidal particles under constant current is theoretically more

cogent than the measurements taken under constant voltage, because the changes in the resistance shown by the changes in the potential developed across the different elements in the *U*-tube at constant current give a more correct picture of what happens in the cataphoretic tube when cataphorisis takes place.

A potentio-valve-voltmeter has been employed to measure the instantaneous changes of voltage across the main *U*-tube without any time lag. This is a new device which has not been tried before.

Zusammenfassung

Die Wanderungsgeschwindigkeit an der Grenze von As_2S_3 and $FeOH_3$-Solen wurde gemessen, und zwar bei konstantem Strom. Eine neue Methode zur Messung der Wanderung bei konstantem Strom wird vorgeschlagen. Die Veränderungen der Bewegung der Grenze mit der Zeit werden diskutiert, und es wird vermutet, daß Messungen der kataphoretischen Geschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei konstantem Strom theoretisch mehr Aussagen geben als Messungen bei konstanter Spannung, weil Widerstandsänderungen in den einzelnen Teilabschnitten des Kataphoreserohres bei konstantem Strom ein korrekteres Bild gibt.

Ein Potentialröhrenvoltmeter wurde für die Messung des Spannungsabfalls angewendet, so daß zeitliche Änderungen verzögerungsfrei aufgezeichnet werden konnten.

From the Chemistry Department, St. John's College, Agra (India)

A Study of Olive Oil Emulsions with Solid Stabilizers

By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava

With 2 tables

(Received September 29, 1959)

Introduction

In the previous communications of this series (1) the stabilities of various emulsions stabilised by insoluble solids were examined by studying the deterioration of the emulsion by means of size frequency technique. In all these emulsions the oil phase used was kerosene which is the representative of mineral oils. This work has now been extended to the study of emulsions stabilised by solids using olive oil that may be regarded as representative of vegetable oils.

In soap stabilised emulsions of *King* and *Mukerjee* (2) the results with kerosene and with olive oil were strikingly similar and the stability factor of the emulsion produced by a given emulsifier was of the same order for both the oils. Different circumstances exist, however, in case of hydroxides and hydrous oxides of polyvalent metals where the probability of their reaction in situ of the acid constituent of olive oil resulting in the phase inversion puts a limitation to their use. Besides, the emulsions stabilised by other solids used in this work also present some other irregularities which have been discussed in this work.

Results and Discussion

As in the previous papers (loc. cit.), a large number of emulsions of olive oil in water were made by using freshly precipitated solid emulsifying agents. They were prepared by taking one per cent suspension of the agent in 50 cc. of water to which 50 cc. of the oil were added in instalments. The whole mass was first shaken intermittently, then homogenized through a valve homogenizer. The deterioration of the emulsions in the course of ageing was followed by the usual size frequency technique (3). Some of the typical size distribution data are given in the following table 1.

These data at once suggest that olive oil emulsions have apparently got a striking

Table 1

Percentage distribution of oil droplets of different size in homogenised olive oil emulsions stabilised by solid agents

Mean Dia (μ)	Emulsion No.	110^0	110^4	107^7	110^{14}	110^{30}	123^0	123^4	123^7	123^{14}	123^{30}	132^0	132^4	132^7	132^{14}	132^{30}
5		49.0	45.1	36.8	28.4	19.1	58.5	56.2	46.6	30.9	13.2	63.2	63.1	56.9	40.8	27.9
10		20.9	19.5	24.5	15.6	13.6	26.8	21.9	14.7	18.5	11.3	22.2	20.1	18.3	16.2	12.6
15		20.3	23.6	23.9	32.6	35.8	7.4	9.6	18.7	22.2	26.4	6.7	5.1	7.2	11.1	12.5
20		9.8	11.8	14.8	23.4	25.9	7.3	12.3	20.0	28.4	33.9	4.1	6.3	8.6	14.0	19.1
25						5.6					15.2	3.8	5.4	9.0	13.6	19.5
30															4.3	8.4
		Oil separation			Nil	Nil				1%	4%			2%	5%	9%
		Agent, Aged aluminium hydroxide					Basic aluminium sulphate							Antimony arsenate		

N. B. Suffixes over the emulsion number in the above table denote the no. of days after which size frequency analysis was carried out.

similarity with kerosene emulsions so far as their size distribution is concerned.

Thus the emulsion no. 110 of olive oil/water stabilized by aged aluminium hydroxide was initially rather finer than the corresponding kerosene emulsion. This freshly prepared sample was dispersed within the range 5 μ (49%) to 20 μ (9.8%). On keeping for one month the change was small, there being only 5.6% of 25 μ globules and with complete absence of separated oil. Whereas in emulsions no. 123 and 132 stabilised by basic aluminium sulphate and antimony arsenate respectively, the growth of particle size was accompanied by the separation of free oil and at the end of one month oil separation was 4% and 9% respectively.

It has been emphasized in earlier communications (loc. cit.) that from the view point of emulsion stability the distribution of various globules sizes is not so significant as the variation of the total interface with time. In the following table 2 are, therefore, given the values of the total interface per gram of oil and stabilities of various emulsions experimented, as calculated from the size frequency data. The figures in bracket indicate the percentage of the total volume which has separated as free oil.

monia and cold dilute aluminium sulphate solution remained *O/W* type for a fortnight; but afterwards it became inverted and was finally broken.

When, however, aluminium hydroxide was subjected to ageing by boiling it with dilute alkali for a few hours, it became comparatively insoluble both in acid and alkali and was capable of promoting a fine and stable *O/W* emulsion no. 110 having a stability factor 51.22. Similarly emulsions of olive oil in water stabilised by nickel hydroxide (109), ferric hydroxide (111) and stannous hydroxide (112) were all of *O/W* type with significant stabilities of 28.88, 113.4 and 64.72 respectively.

Although the above data of table 2 reveal, in general, that the degradation of the olive oil emulsions follows the normal course as observed in the case of corresponding

Table 2

Specific areas, stabilities and separation of oil from olive oil emulsions stabilised by solids

Emul. No.	Stabilizing Agents	Specific interface in sq. cm./gm. oil ($\times 10^3$)					Stabilities ($\times 10^3$)	
		Immediately	4th day	7th day	14th day	30th day	14th day	30th day
6	Aluminium hydroxide	6.965	4.014	3.714	2.881(10)	Broken	12.23	Broken
109	Nickelous hydroxide	5.092	4.960	4.467	4.103(1)	3.452(4)	28.88	28.88
110	Aged aluminium hydroxide	4.481	4.349	4.247	3.961	3.557(2)	28.30	51.22
111	Ferric hydroxide	3.958	3.766	3.399	3.312	3.214(1)	75.70	113.40
112	Stannous hydroxide	7.946	7.249	6.349	3.744(3)	3.235(6)	5.16	64.72
113	Basic copper sulphate	2.630	2.600(2)	2.234(5)	2.109(11)	1.798(20)	37.61	30.06
115	Bordeaux mixture	3.101	2.966	2.725(1)	2.409(5)	2.080(10)	17.59	35.45
116	Basic zinc carbonate	5.386	4.590(4)	3.062(14)	Broken	Broken	Broken	Broken
117	Basic nickel sulphate	3.194	2.943(1)	2.732(4)	2.406(8)	2.036(13)	18.12	36.52
118	Basic nickel carbonate	4.303	4.195	3.413(1)	2.674(6)	2.083(12)	10.65	30.62
119	Basic cobalt sulphate	6.820	6.580(5)	3.029(16)	Broken	Broken	Broken	Broken
120	Basic cobalt carbonate	4.272	4.033	3.664(4)	3.217(10)	2.544(20)	14.90	26.97
121	Basic ferrous sulphate	3.029	2.802	2.555	2.404	2.313	34.62	137.80
122	Basic ferric sulphate	3.959	3.349(2)	2.929(6)	2.382(11)	2.108(14)	12.18	90.69
123	Basic aluminium sulphate	4.906	4.414	4.025	3.852(1)	3.167(4)	23.09	27.83
124	Basic lead chromate	4.413	3.122(8)	Broken	Broken	Broken	Broken	Broken
132	Antimony arsenate	4.238	3.901	3.485(2)	2.908(5)	2.578(9)	14.78	60.50

Before discussing the above results it is to be remarked that the olive oil emulsions stabilised by most of the hydroxide agents, and some of the basic salts have got a tendency to undergo phase inversion and form *W/O* emulsions due, in all probability, to the formation of soaps (oleates) of bivalent and trivalent cations, which are known to promote reverse type of emulsions. Some of the emulsions suffer phase reversal in the very beginning during their formation by hand-shaking, most of them are inverted during homogenization while only a few can withstand this phenomenon of inversion for a few days. Thus emulsion no. 6 stabilised by aluminium hydroxide precipitated by am-

kerosene emulsions, nevertheless some irregularities have been observed. Thus some of the emulsions of this work are comparatively coarser but more stable than the corresponding kerosene emulsions. As an instance olive oil-in-water emulsions stabilised by basic ferrous sulphate (no. 121) and basic ferric sulphate (no. 122) to start with, had specific areas of 3.029×10^3 sq. cm. and 3.959×10^3 sq. cm/gm. oil respectively but possessed much higher stability factors 137.89 and 90.69 than the corresponding kerosene emulsions (4) where the initial areas were considerably higher viz. 6.720×10^3 and 10.340×10^3 sq. cm/gm. oil respectively but stabilities were only 63.95 and 48.68.

This coarseness may be assigned to the fact that olive oil has got a higher viscosity which renders the mechanical subdivision of the oil droplets somewhat difficult. Another reason for the difference in stabilities in the case of the two oils is to be found in the greater mobility of the kerosene, which although facilitates mechanical dispersion, allows coalescence of the globules to take place more easily than with more viscous olive oil.

Other fairly stable olive oil emulsions are those promoted by aged aluminium hydroxide, ferric hydroxide, stannous hydroxide and antimony arsenate having the significant stability factors, 51.22, 113.40, 64.72 and 60.50 respectively on 30th day. Among these the emulsion with stannous hydroxide as stabilizing agent is the system which is both initially finely dispersed and sufficiently stable. Thus it has got a high initial specific area of 7.946×10^3 sq. cm./gm. oil, symbolic of its high degree of dispersion, and great stability factor of 64.72. As regards the stability, of solid stabilized emulsions, these olive oil emulsions like kerosene ones exhibit the same characteristics of lack of action of electrolyte, the addition of calcium chloride being without pronounced effect whereas the addition of small amounts of protective colloids improving the system a lot.

The anomalous behaviour of olive oil emulsion stabilised by normal Bordeaux mixture also needs special mention. When a sample of such an emulsion was projected by the *Leitz* microprojection device, something seemed to be adsorbed within the oil droplets which almost alternated one within the other. This shows that there was tendency towards the formation of a multiple emulsion. This is not very peculiar as the Bordeaux mixture is a complex blend of basic copper sulphate, calcium sulphate and lime which may exert opposite emulsifying effects on olive oil and give rise to multiple emulsions. The size frequency analysis of such systems is rather uncertain and results obtained may lead to erroneous conclusions.

Finally, in view of this limited data and paucity of the general literature on emulsifying agent antagonism, any theoretical interpretation at this stage is impossible. Thus it is difficult to say why this antagonism is set up with some emulsions stabilised by certain solid agents where phase inversion is rendered possible and why it is obviated in case of others promoted by similar compounds of polyvalent cations. Nay, same compound precipitated under different conditions behaves differently so far as phase reversal is concerned and any correlation between this property and the mode of preparation is difficult. These complexities are to be resolved by further research.

Summary

The present piece of work has revealed that the olive oil emulsions stabilised by solids in certain respects behave in the same manner as the corresponding kerosene emulsions. Thus the degradation of the emulsion on ageing follows the normal course and there are no departures from the general behaviour of kerosene emulsions so far as the matter of lack of action of electrolyte and sensitization by some protective colloids is concerned. But these systems do present some peculiarities. For example, the emulsions of this work are less fine but more stable than the corresponding kerosene emulsions owing to the higher viscosity of the olive oil which makes the dispersion of the globules difficult but prevents them from coalescence. Bordeaux mixture when used as stabilizer exhibits the tendency of emulsifying agent antagonism and formation of multiple emulsion. The former phenomenon is more pronounced with many other emulsions which could not be investigated by size frequency analysis. This is due to the reaction in situ between the basic stabilizing bivalent and trivalent cations and oleic acid constituent of the olive oil with the production of oleates of polyvalent metals which promote reverse type of emulsions. The perplexing fact about these emulsions is that emulsifying agent antagonism is set up with certain solid agents while with other similar compounds it is evaded. As a matter of fact it varies with the mode of precipitation of the same emulsifier. So any general theoretical interpretation is to emerge only after intensive investigations.

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß Emulsionen mit Olivenöl, stabilisiert durch feste Stoffe, sich in gewissen Hinsichten in gleicher Weise verhalten wie die entsprechenden Kerosenemulsionen. Z. B. folgt der Abbau der Emulsion durch Alterung dem normalen Verlauf, und es gibt keine Abweichungen von dem allgemeinen Verhalten der Kerosenemulsionen, soweit es das Fehlen der Wirkung von Elektrolyten und die Sensibilisierung durch einige Schutzkolloide betrifft.

Und doch zeigen diese Systeme einige Besonderheiten: z. B. sind die Emulsionen in der vorliegenden Arbeit weniger fein, aber stabiler als die entsprechenden Kerosenemulsionen. Dies rührt von der höheren Viskosität des Olivenöls her, die die Dispersion zu Kugeln erschwert, aber die Kugeln andererseits beim Koaleszieren hemmt. Bordeauxmischungen als Stabilisator erhöhen die Tendenz des Antagonismus des Emulgators und die Tendenz zur Bildung von multiplen Emulsionen. Das letztere Phänomen ist ausgeprägter bei anderen Emulsionen, die nicht mit Größenhäufigkeitsanalysen untersucht werden konnten. Das wird verursacht durch die Reaktion in situ zwischen den basischen stabilisierenden 2- und 3wertigen Kationen und der Ölsäure als Bestandteil des Olivenöls unter Erzeugung von Oleaten polyvalenter Metalle, welche den entgegengesetzten Typ von Emulsionen fördern. Die ver-

blüffende Tatsache bei diesen Emulsionen ist, daß der Antagonismus der Emulgatoren mit bestimmten festen Stoffen zustande kommt, während er mit anderen ähnlichen Verbindungen nicht auftritt. Es ist Tatsache, daß er mit der Art und Weise der Fällung ein und desselben Emulgators variiert. Daher muß eine allgemeine theoretische Deutung unterbleiben, bis weitere ausführliche Untersuchungen vorliegen.

References

1) *Mukerjee* and *Srivastava*, Kolloid-Z. **147**, 140 (1956); **149**, 35 (1956); **150**, 144 (1957).
2) *King* and *Mukerjee*, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 431 (1938).
3) *King* and *Mukerjee*, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).
4) *Mukerjee* and *Srivastava*, Kolloid-Z. **149**, 35 (1956).

From the Chemistry Dept., Muslim University Aligarh (India)

Studies on Tungstate Gels

Part I. Time of Setting of Ferric Tungstate Gel and Variations in Viscosity, Conductivity and Hydrogen Ion Concentration During Sol-Gel Transformation

By Wahid U. Malik and S. Anwar Ali

With 3 figures in 5 details and 3 tables

(Received August 25, 1959)

Investigations on the sol-gel transformation of inorganic gels have not attracted much attention in recent years. Of the available references mention may be made of the work of *Bhattacharya* and co-workers (1) who studied a number of metal ferrocyanide gels, particularly those of the *Prussian* and *Turnbulls* blues (2). The problem of tungstate gels had remained obscure since 1929 when *Dhar* and *Prakash* (3) carried out some preliminary work on chromic and ferric tungstate gels. Lately the problem has been studied extensively in our laboratories (4). This communication deals with some physico-chemical aspects of the ferric tungstate gel forming mixtures.

Experimental

Recrystallised samples of ferric chloride and sodium tungstate were dissolved in doubly distilled water and their strengths determined (Analytical chemistry Vol II-*Treadwell* and *Hall* pp. 515; 268). Ferric chloride solution of strength 1.0 M and sodium tungstate of concentration 0.1 M were used for the experiments.

Table 1

Mixture	Time for the disappearence of the turbidity	Period of dialysis for sol formation
50 cc of 1.0 M $FeCl_3$ + 190 cc of 0.1 M Na_2Wo_4	instantaneous	18 hours 0 min (Sol A)
50 cc of 1.0 M $FeCl_3$ + 250 cc of 0.1 M Na_2Wo_4	15 min.	12 hours 45 min. (Sol B)
50 cc of 1.0 M $FeCl_3$ + 300 cc of 0.1 M Na_2Wo_4	1 hour	6 hours 45 min. (Sol C)

In order to obtain the gel varying amounts of 0.1 M sodium tungstate were added dropwise to 1.0 M ferric chloride. Under these conditions of mixing a turbidity appeared in the solutions which disappeared either instantaneously or on keeping for some time (15 min. for 250 cc and 1 hour for 300 cc of sodium tungstate

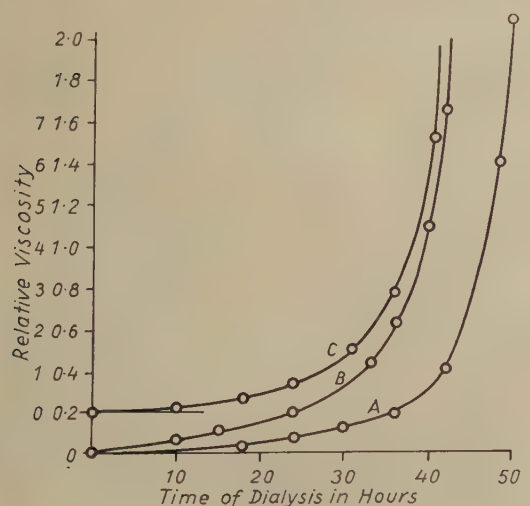


Fig. 1a. Vide text

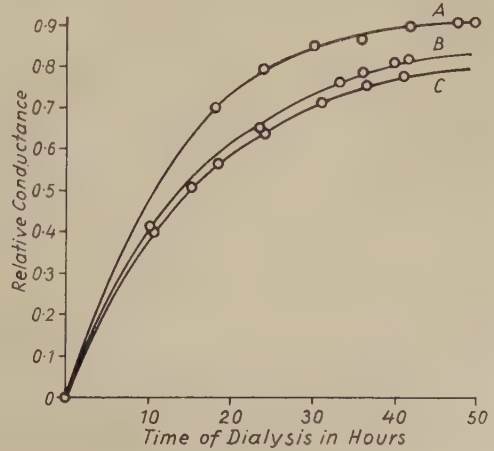


Fig. 1b. Vide text

solutions). The clear solutions thus obtained were then subjected to dialysis. These solutions first changed into a sol (as seen by the addition of KCl) and then into a gel. The time of setting of the gel was determined by collecting samples of the sol at different time intervals in test tubes and then noting time when it set into a thick mass; ceasing to flow on inverting the test tube. Further the gels in the different test tubes were analysed for the ferric and tungstate contents in order to see the influence of the ratio Wo_4^{--}/Fe^{+++} on the time of setting. The results are summarised in the following tables.

Table 2

Sol	Period of dialysis	Time of setting	Molar ratio of Wo_4^{--}/Fe^{+++}
A	18 hours	72 hours	0.218
	24 hours	48 hours	0.222
	36 hours	20 hours	0.228
	42 hours	10 hours	0.230
	48 hours	2 hours	0.232
	52 hours	instantaneous gel formation (gel appearing) in the bag)	0.233
B	10 hours	95 hours 30 min.	0.144
	12 hours	91 hours 45 min.	0.150
	17 hours	89 hours 45 min.	0.162
	24 hours	51 hours 45 min.	0.180
	33 hours	20 hours 0 min.	0.199
	36 hours	10 hours 0 min.	0.212
	42 hours	instantaneous gel formation (gel appearing in the bag)	0.227
C	10 hours	63 hours 0 min.	0.116
	18 hours	38 hours 30 min.	0.142
	24 hours	25 hours 45 min.	0.160
	31 hours	9 hours 45 min.	0.184
	36 hours	5 hours 0 min.	0.200
	41 hours	instantaneous gel formation (gel appearing in the bag)	0.214

Properties of Gel

The gels obtained after prolonged dialysis for the above sols A, B, and C exhibited reversibility when treated with ferric chloride. It was seen that on adding 10 cc of 1.0 M $FeCl_3$ to a little amount of the gel, dispersion took place. This dispersion when subjected to dialysis first changed into a sol and later into a gel. Such behaviour could not be observed when it was treated, in a similar manner, with sodium tungstate. The gel could be liquified on shaking but returned to the original state in a few moments when the shaking was stopped. It exhibited the tendency to synerese although to a very little extent and that, too, on keeping for about three days. Swelling was not observable either in the fresh gel or in the dry one when kept under water.

Variations in Viscosity, Conductivity and p_H at Different Stages of Dialysis of the Sols A, B and C as obtained above

These physical properties were studied at more or less the same time intervals of dialysis as for determining the time of setting of the gels. For viscosity measurement constant pressure viscometer, using *Ubbelohde* viscometer was employed. The thermostat was maintained at $35 \pm 0.1°$ C throughout the measurements. The conductivity measurements were made with the help of W.T.W. conductivity bridge. The cell used was dip type and the temperature was maintained at 35° C. p_H measurement was carried out by *Beckman* p_H meter model H.

Table 3

Sol	Time of dialysis	Viscosity	Conductance · 10^{-3}	· p_H
A	0 hour	0.6655	30.0	3.45
	18 hours	0.6861	9.0	3.30
	24 hours	0.7310	6.0	3.20
	30 hours	0.7551	4.5	3.20
	36 hours	0.7964	4.0	3.30
	42 hours	0.9410	3.0	3.25
	48 hours	1.6000	2.85	3.40
	50 hours	2.1020	2.80	3.64
B	0 hour	0.8382	31.0	3.65
	10 hours	0.9000	18.0	3.55
	15 hours	0.9400	15.0	3.45
	24 hours	1.0000	11.0	3.50
	33 hours	1.2100	7.5	3.40
	36 hours	1.3600	6.8	3.45
	40 hours	1.7610	5.8	3.50
	42 hours	2.2332	5.6	3.55
C	0 hour	1.2200	33.0	3.60
	10 hours	1.4100	19.2	3.45
	18 hours	1.7200	14.5	3.50
	24 hours	2.0000	11.8	3.60
	31 hours	3.1100	9.0	3.45
	36 hours	4.8000	7.5	3.50
	41 hours	9.2830	7.0	3.67

A summary of the results is given in the following table.

Discussion

Time of setting of the gel

From table no. 2 it is evident that the time of setting of ferric tungstate is dependent on

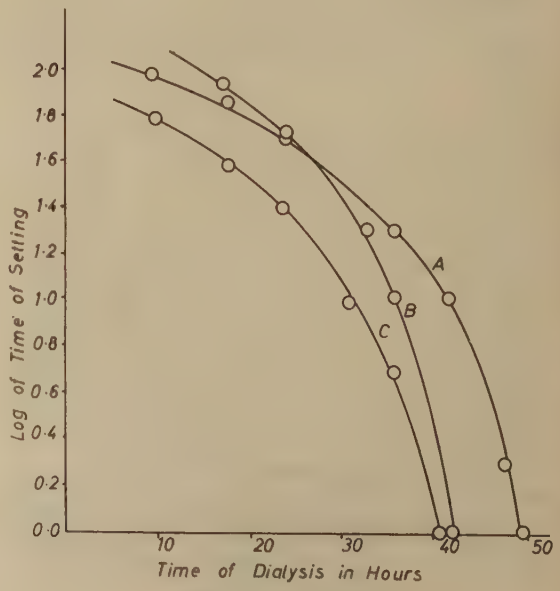


Fig. 2. Vide text

the period of dialysis, the smaller the period of dialysis the larger the time of setting and vice versa. The values for the three sols, however, do not show any regularity. Thus for the same dialysing period, viz., 24 hours the time of setting of the gels are 48 hours; 51 hours 45 minutes and 25 hours, 45 minutes repectively for sols *A*, *B* and *C*. Such a behaviour is not an unexpected one since the diffusion from the dialysing bag is not a simple phenomenon but depends on a number of factors, namely, the size of the bag, the volume of the dialysed and the levels of the liquid outside and inside the bag–conditions, on which precise control during experimentation is not possible. Besides, the time of setting is also found

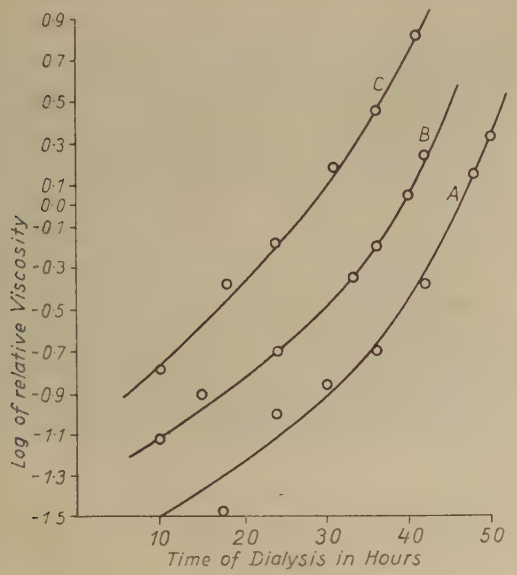


Fig. 3a. Vide text

to depend on the ratio of Wo_4^{--}/Fe^{+++} in the dialysed samples of the various sols. On plotting the curves between the time of setting and Wo_4^{--}/Fe^{+++} from table 2, it is found that the time of setting increases with the decrease in the ratio of Wo_4^{--}/Fe^{+++} in the case of sols *B* and *C* while there seems to be very little influence of the Wo_4^{--}/Fe^{+++} ratio on the time of setting of sol. This amounts to the fact that during dialysis ferric ions are gradually removed from the dialysing bag resulting in an increase in the ratio of Wo_4^{--}/Fe^{+++}, the ratio at zero time giving the least amount of iron which should be present in the gelation mixture for bringing about hydration and consequent gel formation. Further, the nature of the curves give a fairly good idea of the upper limit for the concentration of ferric ions for gelation, these concentrations being 0.229, 0.347, 0.430 M for sols *A*, *B* and *C* respectively. Beyond this concentration the time of setting would not be finite and gel formation will not be possible.

Variations in viscosity and electrical conductivity during dialysis

The variations are shown in table 3. It will be seen that the relative viscosity $(\eta_s - \eta_m/\eta_m)$ increases slowly in the early stages of dialysis and later on shows a sudden rise. The variations in the electrical conductivity are just of the reverse order, no appreciable change taking at the sol gel transformation stage, despite of tremendous changes in viscosity. These interesting observations show that the ferric tungstate gel contains system of capillary spaces filled with the unchanged-solvent (large variations in the early stages of dialysis being simply due to the removal of the peptising electrolytes from the sol). The fact that the conductivity of the gel form-

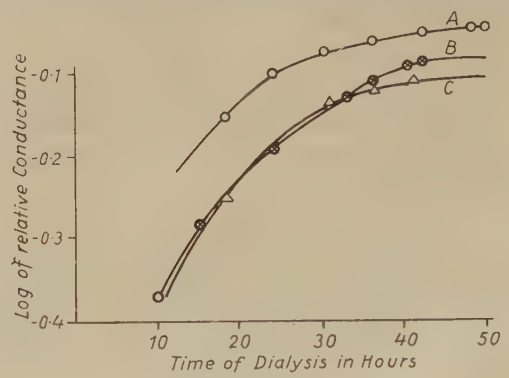


Fig. 3b. Vide text

ing system should show sharp variations at the sol gel state is exhibited when curves between the relative decrease in conductance (conductance at zero time minus conductance at time *t* divided by conductance at zero time) and time of dialysis are compared with curves drawn between relative increase in viscosity $(\eta_t - \eta_0/\eta_0)$ and the period of dialysis (fig. 1). Here again sharp increase in viscosity is observable.

Thixotropic character of the gel

The thixotropic nature of the gel is amply borne out by (i) finite setting times of the different gels (ii) the plots of the log time of setting against period of dialysis (fig. 2) and (iii) the plots of log relative increase in viscosity and relative decrease in conductance against time of dialysis (fig. 3). For (ii) and

(iii) it may be seen that the curves in the major part are linear showing that the time of gelation (or solidification) is a function of the concentration of the electrolyte, at least for the lower concentration of the electrolyte in the sol (large time of dialysis representing lower concentrations). These results are in accordance with the views of *Freundlich* (5) and those of *Schalek* and *Szegvari* (6) who got a linear relationship $\log \theta = A - Bc$ for the time of setting.

Variations in p_H

It is interesting to note that there are very little variations in p_H during the dialysis of three sols. Such a behaviour is rather surprising in view of the hydrolytic nature of the reactants and the product. It appears that normal tungstates undergo conversion into para-tungstates in the p_H range of 3.2–3.7 (table 3). This is possible if we assume that the hydrogen ions from the hydrolysed ferric chloride interact with the normal tungstate ions as under (7):

$$6\,Wo_4^{2-} + 7\,H^+ \rightarrow [HW_6O_{21}]^{5-} + 3\,H_2O$$

$$HW_6O_{21}^{5-} + 2\,H^+ \rightarrow [H_3W_6O_{21}]^{3-}$$

Thanks are due to Prof. *M. O. Farooq*, Head of the Department, for his interest during the progress of the work.

Summary

Ferric tungstate sols were prepared by the dialysis of the reaction products obtained after mixing varying amounts of 0.1 M sodium tungstate and 1.0 M ferric chloride. The sols on further dialysis gave gels. The times of setting of the gels were found to be dependent on the period of dialysis as well as on the ratio Wo_4^{--}/Fe^{+++}. The variations in viscosity and conductivity were determined. It was found that the changes in viscosity were more pronounced than the conductance at the sol-gel transformation stage. The plots of the log time of setting against period of dialysis and the plots of log relative variations in viscosity and conductivity gave curves which in the major part were linear pointing towards the thixotropic nature of these gels. The variations in p_H under similar condition were found to be small.

Zusammenfassung

Ferriwolframat-Sole wurden durch Dialyse von Reaktionsprodukten präpariert, die nach Mischung verschiedener Mengen von 0,1 M Natriumwolframat und 1,0 M Ferrichlorid erhalten wurden. Die Sole ergaben bei weiterer Dialyse Gele. Die Absetzzeiten der Gele hängen sowohl von der Dauer der Dialyse als auch vom Verhältnis Wo_4/Fe^{+++} ab. Die Änderungen in Viskosität und Leitfähigkeit wurden bestimmt. Die Änderungen der Viskosität sind ausgeprägter als die der Leitfähigkeit bei der Sol-Gel-Transformation. Log. Auftragungen der Absetzzeit gegen die Dauer der Dialyse und Auftragungen des Log. der relativen Änderungen von Viskosität und Leitfähigkeit ergaben Kurven, welche in dem größeren Teil linear sind und auf die thixotrope Natur dieser Gele hinweisen. Die Variationen im p_H unter gleichen Bedingungen wurden als gering festgestellt.

References

1) *Bhattacharya, Abani K.* and co-workers, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 626 (1952).

2) *Nasiruddin, Kh., Wahid U. Malik* and *Abani K. Bhattacharya*, J. Phy. Chem. **59**, 488; 490 (1955).

3) *Dhar, N. R.* and *S. Prakash*, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 587 (1929).

4) *Malik, Wahid U.* and *S. Anwar Ali*, Proc. 46th Ind. Sc. Cong. Part III, p. 85.

5) *Freundlich, H.*, Thixotropy, Paris, pp. 7, 29 (1935).

6) *Schalek, E.* and *A. Szegvari*, Kolloid-Z. **33**, 326 (1923).

7) *Souchay, P.*, Ann. Chim. **18**, 61; 169 (1943).

From the Department of Colloid Science, University of Cambridge, Cambridge (England)

Studies on the Mechanism of Coagulation

Part I. The Stability of Positive Silver Iodide Sols in the Presence of Anionic Surface Active Agents

*By R. H. Ottewill and A. Watanabe**)

With 12 figures in 13 details and 4 tables

(Received August 27, 1959)

Introduction

In another communication (1) a theory of colloid stability has been advanced for small spherical particles in terms of three important variables, namely, surface potential ψ, particle radius a and the *Debye-Hückel* reciprocal length $\varkappa$; as a starting point of this theory the equations for the potential energy of attraction and repulsion derived by *Verwey* and *Overbeek* (2) were employed. In work of this nature it is also useful to define a quantity $\tau = \varkappa a$, since under many conditions this may be held constant. Imposing this restriction enabled analytical solutions for stability to be obtained for the important case of coagulation caused by the adsorption of complex organic ions such as dyes or surface active agents. Both the latter classes of organic ion are of immense technological

*) Present Address: Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto (Japan).

importance, particularly from the point of view of interaction with inorganic materials, for example, as in flotation processes. Prior to the above work, no quantitative theory had been derived to account for many of the phenomena encountered in such systems and the present work was undertaken in order to investigate these problems in a fundamental theoretical and experimental manner. In the first instance we have chosen as the solid phase for preparation of sols, silver iodide. This has many advantages from the practical point of view, inasmuch as it forms stable sols the particle size and charge of which can be controlled; moreover, a considerable amount of fundamental work has already been carried out on the structure of the electrical double layer of this material (3, 4, 5).

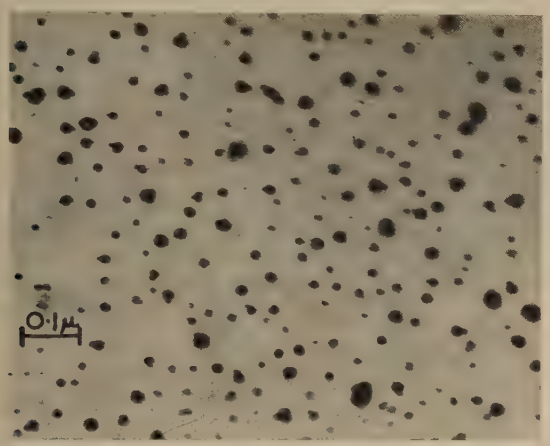


Fig. 1. Electron micrograph of positive silver iodide sol

The theoretical treatment we have given, so far, has been worked out for small spherical particles under conditions of constant τ, and experimental work on the stability of negative silver iodide sols in the presence of cationic surface active agents has been, in general, successfully interpreted by its use (6). The present paper is concerned with the extension of the experimental work to different classes of surface active agents, namely, alkyl sulphates, sulphonates and phosphates, and to sols of different size and ionic strength.

Previous work in the literature on the influence of large organic ions on sol stability has included ions such as, strychnine (7, 8), morphine (9), guanidine (9), alkyl pyridinium (10, 11, 12), dodecyl sulphate (11, 13, 14), dodecylamine (14), etc., but in most cases the work has not been carried out in sufficient detail, and with sufficient control of variables such as p_I and $\varkappa$, to enable a quantitative interpretation to be effected.

For small spherical particles measurements of the rate of coagulation provide the simplest method of obtaining quantitative measurements of stability and, in practice, turbidimetric methods provide an excellent means of determining this rate (15, 16, 17).

Experimental

Materials

The silver nitrate and potassium iodide used were of Analar grade and were not purified further. Ordinary distilled water was passed through a column of Biodeminrolit ion exchange resin and then redistilled from an all Pyrex apparatus; this gave water of specific conductance ca. $1 \cdot 10^{-6}$ ohm^{-1} cm^{-1} which was used for all experiments.

All glassware was thoroughly cleaned and steamed before use.

The anionic surface active agents used were, sodium decyl sulphate (SDeS), sodium dodecyl sulphate (SDS), sodium tetradecyl sulphate (STS), sodium dodecyl sulphonate (SDSO), sodium dodecylbenzene sulphonate (SDBSO), sodium dioctyl sulphosuccinate (Manoxol OT) and dodecyl dihydrogen phosphate (DHP). All materials were of high purity ($> 99.6\%$).

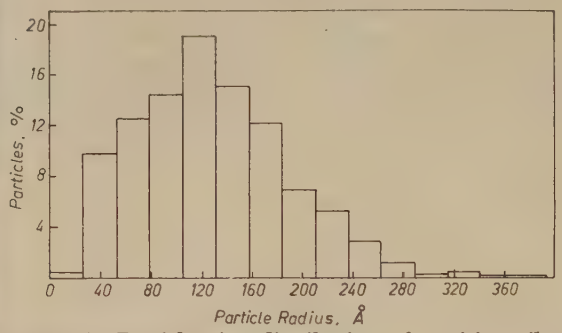


Fig. 2. Particle size distribution of positive silver iodide sol

Preparation of Sols

The positive silver iodide sol was prepared by adding 200 ml of 10^{-3} *M* potassium iodide solution to an equal volume of $3 \cdot 10^{-3}$ *M* silver nitrate solution; the solution was vigorously stirred during the addition. The sol as prepared, therefore, was of concentration $5 \cdot 10^{-4}$ *M*, $p_{Ag} = 3$, ionic strength $1.5 \cdot 10^{-3}$ *N* and contained $0.5 \cdot 10^{-3}$ *M* potassium nitrate. Owing to the asymmetric position of the isoelectric point of silver iodide sols (e. g. ca. p_{Ag} 6 [18]) the positive sol becomes unstable on electrodialysis. Hence the latter procedure was dispensed with and the sol was kept in a dark room at room temperature for about 3 hours. After this period the rapid ageing process had ceased and the particle radius had become virtually constant; even after one hour the optical density had become practically constant. The positive silver iodide sol was found to have a lower stability than the negative sol and it was impossible to obtain a stable aged sol by heat treatment. Usually, some coagulation was found to have taken place after 24 hours and therefore the sol was prepared freshly each day and then aged for three hours before use.

A typical electron micrograph of a sol is given in fig. 1 and the particle size distribution curve obtained

from this is given in fig. 2; the mean particle radius was found to be 100 Å. The electron micrograph was obtained in the manner previously described (19).

In the particular case of experiments at $\varkappa a = 3$ the sol was prepared by adding 100 ml of $2 \cdot 10^{-3}\,M$ potassium iodide to an equal volume of $6 \cdot 10^{-3}\,M$ silver nitrate solution in the manner just described. After ageing, 3 ml of $1.5 \cdot 10^{-2}\,M$ potassium nitrate solution were added to an equal volume of the sol one minute before each measurement. Hence the final sol concentration and p_{Ag} were the same, but $\varkappa a$ was 3 instead of 1.23.

Measurement of Stability

The turbidity of a system, τ', is defined by the relation,

$$I = I_0\, e^{-\tau' l}\,, \qquad [1]$$

where I_0 and I are the intensities of the incident and transmitted light respectively, and l is the optical path length of the cell used. The turbidity is related to the number of particles per cm³, N, and their individual volume, V_s, by *Rayleigh*'s equation, viz.

$$\tau' = A\, N\, V_s^2\,. \qquad [2]$$

Here A is an optical constant given by

$$A = \frac{24\,\pi^3\, n_0^4}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2\,n_0^2}\right)^2, \qquad [3]$$

where n_0 and n are the refractive indices of the solvent and the particle respectively, and λ is the wavelength of the light used, in vacuo. These equations hold only for spherical particles, of radius $< 0.05\,\lambda$, in the absence of consumptive light absorption.

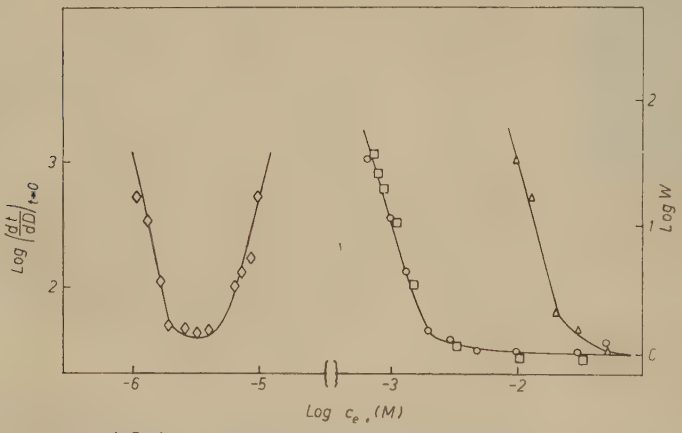


Fig. 3. Log $\left(\frac{dt}{dD}\right)_{t\to 0}$ against log c_e for the coagulation of a positive silver iodide sol by inorganic electrolytes, ◇ sodium citrate; □ $MgSO_4$; ○ Na_2SO_4; △ KNO_3

For a coagulation process the change of turbidity with time, t, is given by the equation (6, 15, 20),

$$\tau' = 2.303\, D = A\, V_s^2\, N_0 \left(1 + \frac{k_0}{W}\, N_0\, t\right), \qquad [4]$$

where D is the optical density and N_0 is the number of particles initially present per cm³. W is termed the *stability ratio* and is related to the potential energy of interaction V by the relationship (21)

$$W = 2\,a \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V}{kT}}\, \frac{d\,R}{R^2}\,, \qquad [5]$$

where R is the distance between the centres of two particles at which lasting contact is formed; in the simplest case this will be equal to $2a$. k_0 is the rate constant for rapid coagulation and according to *Smoluchowski* (22), we may write $k_0 = 8\,\pi\,R\,D$, where D is the diffusion coefficient of a particle. Whence, since $D = \frac{kT}{3\,\pi\,\eta\,R}$, $k_0 = \frac{8\,kT}{3\,\eta}$ and thus if the sol concentration c_s, is expressed in gcm⁻³, and d is the density of the sol particles we find from equation [4],

$$\frac{dD}{dt} = \frac{A\,k_0\,c_s^2}{2.303\,W\,d^2} = \frac{k'\,c_s^2}{2.303\,W} \qquad [6a]$$

or

$$\log W = \log \frac{k'\,c_s^2}{2.303} + \log \cdot \frac{dt}{dD}\,. \qquad [6b]$$

Thus as c_s is known and $\frac{dt}{dD}$ measured, if k' is determined, then W can be calculated (see later).

Apparatus

Measurements of optical density were carried out using a Unicam SP 600 spectrophotometer. Changes with time were followed by an automatic recording system, the reaction being initiated by a simple addermixer device (17). Aliquots of coagulating agents, e. g. inorganic salts or surface active agents, were delivered into the mixer by means of an Agla micrometer syringe and then added to 3 ml of sol in the optical cell (path length 1 cm). All measurements were carried out at room temperature (20 ± 1 °C) and a wavelength of 5460 Å; at this wavelength consumptive light absorption is negligible.

Results

Coagulation of Positive Silver Iodide Sols by Inorganic Ions

The experimental curves of D against t, for coagulation with inorganic electrolytes, were quite linear in the early stages, confirming the validity of equation (4), and allowing reliable values of $\frac{dt}{dD}$ to be obtained.

In fig. 3 curves of log $\frac{dt}{dD}$ against log c_e (c_e = electrolyte concentration) are given for the various electrolytes used. It was found that the stability decreased steadily with increasing concentration of electrolyte, until at a certain concentration the curves became parallel to the log c_e axis. The change in gradient corresponds to the transition between slow and rapid coagulation and for uni-

and divalent ions the curves obtained are of the form predicted theoretically by *Reerink* and *Overbeek* (16). In order to confirm that coagulation of the sol was brought about by the negative ions in the case of the positive sol, i. e. by the gegen- (counter) ion rather than the neben-ion, a curve was obtained using magnesium sulphate in addition to sodium sulphate. It appeared that for the materials used the coagulation process was independent of the cationic species.

The curve for the trivalent citrate ion has a different form to those obtained with the other ions; instead of becoming, and remaining, parallel to the axis the stability increases again with increase of electrolyte concentration. Electrophoretic measurements showed that reversal of charge had occurred in the case of the citrate ion suggesting that the mechanism of coagulation in this case was due to the strong adsorption of the citrate ion. This phenomenon is not observed in the coagulation of negative silver iodide sols by trivalent ions such as lanthanum and it would appear that this difference must be attributed to the larger polarisability, and hence greater adsorbability, of the citrate ion.

The Calculation of Absolute Values of W

If it can be established that when the $\log \frac{dt}{dD}$ vs. $\log c_e$ curve becomes parallel to the abscissa rapid coagulation is occurring then W can be put equal to unity in equation [6a] and the value of k' determined. Thence equation [6b] can be used for the calculation of absolute values of W since all the other factors are known.

From the experimental curves for coagulation with sulphate ions a k_0 value of 5.04×10^{-12} cm$^3 \cdot$ sec^{-1} was obtained. The theoretical value of k_0, obtained by insertion of the appropriate constants, was found to be $10.8 \cdot 10^{-12}$ cm$^3 \cdot$ sec^{-1} at 20° C. The agreement between the two values is sufficiently good, in view of the other factors involved (6), to indicate that rapid coagulation is occurring in this region and we can with negligible error assume $W = 1$. Making the insertion in equation [6b] for a sol concentration of $5 \cdot 10^{-4}$ moles/litre we find that stability is given by the equation

$$\log W = \log \left(\frac{dt}{dD} \right)_{t \to 0} - 1.46 . \qquad [7]$$

This equation has been used to convert experimental data obtained spectrophotometrically into the theoretically analysable quantity, W.

Coagulation Concentration

The coagulation concentration for a particular electrolyte may be defined by extrapolating the initial log W against log c_e curve to the point where log $W = 0$, i.e. where rapid coagulation occurs. The values obtained in this way for the inorganic electrolytes employed are given in table 1.

Table 1

Coagulation of Positive Silver Iodide Sols by Inorganic Anions

Anion	Coagulation concentration M
Nitrate	$2.46 \cdot 10^{-2}$
Sulphate	$2.14 \cdot 10^{-3}$
Citrate	$2.24 \cdot 10^{-6}$

The extremely low coagulation concentration obtained for the citrate ion is a clear indication that the coagulation mechanism is different from the other two cases, since theoretically, for a „*Schulze-Hardy*" coagulation, a value of ca. $10^{-4} M$ would be expected (2).

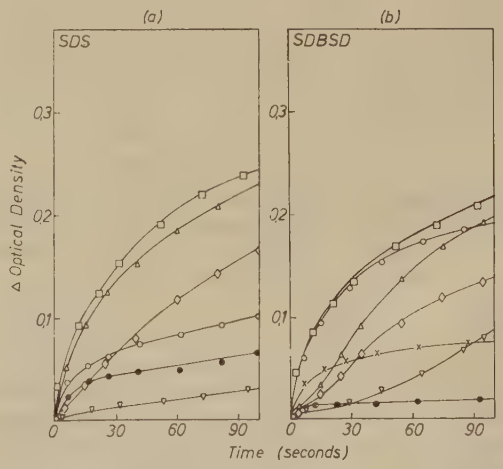


Fig. 4. ΔD against t curves for sols in the presence of SDS and SDBSO at various concentrations,

a) SDS: ▽ $3.0 \cdot 10^{-5} M$; ◇ $4.0 \cdot 10^{-5} M$; △ $5.0 \cdot 10^{-5} M$; □ $7.0 \cdot 10^{-5} M$; ○ $1.3 \cdot 10^{-4} M$; ● $1.7 \cdot 10^{-4} M$

b) SDBSO: ▽ $8.0 \cdot 10^{-6} M$; ◇ $9.0 \cdot 10^{-6} M$; △ $1.0 \cdot 10^{-5} M$; □ $2.0 \cdot 10^{-5} M$; ○ $3.0 \cdot 10^{-5} M$; × $4.0 \cdot 10^{-5} M$; ● $5.0 \cdot 10^{-5} M$

The Coagulation of Positive Silver Iodide Sols by Anionic Surface Active Agents

Typical examples of the changes in optical density of the sols with time after the addition of anionic surface agents are given in fig. 4a and 4b; in these figures the curves for SDS

and SDBSO are shown. Usually, the early portions of the curves were sufficiently linear to enable accurate values of $\left(\frac{dt}{dD}\right)_{t\to 0}$ to be obtained.

For many of the surface active agents employed, "sigmoid" curves were obtained suggestive of some type of "auto-catalytic" mechanism. These curves were generally found in the slow coagulation range at concentrations below the coagulation concentration; a similar phenomenon was found in the case of the formation of negative silver iodide sols in the presence of cationic surface active agents (23). In the present work the shape of the curve was found to depend on the extent to which the sol had aged. This point is

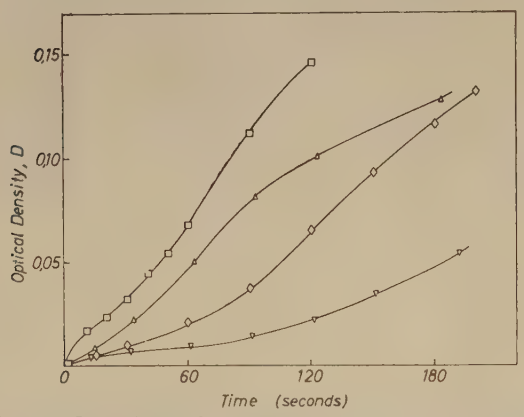


Fig. 5. D against t for coagulation of sols by SDBSO ($8 \cdot 10^{-6}$ M) at different stages of ageing. Time after preparation of sols; ▽ 13 min.; ◇ 62 min.; △ 90 min.; □ 18 hours

illustrated by fig. 5 in which the D against time curves for the coagulation of a sol by SDBSO at a concentration of $8 \cdot 10^{-6}$ M are given, at 13, 62 and 92 minutes and 18 hours after the preparation of the sol. It is clear that the induction time is shorter for the more aged sol.

The Log W against Log c Curves

The stability factor, W, was calculated from the initial slope of the D against time curves using equation [7]; the value of the initial slope was obtained from the increase of optical density 1 second after mixing in the case of the normal curves, and from the slope of the linear portion of the second stage of the curves in the case of the sigmoid type.

When the values of log W, thus obtained, were plotted against the logarithm of the molar concentration of surface active agents, marked specificities were observed for the surface active agents employed. In fig. 6 are shown the effects of surface active sulphates of different chain length, namely, SDeS, SDS and STS, whilst fig. 7 illustrates the effects obtained with three different sulphonates, namely, SDSO, SDBSO, and Manoxol OT. Fig. 8 illustrates the effect of materials with the same alkyl chain length, dodecyl, but different head groups, i.e. sulphate, sulphonate, and phosphate.

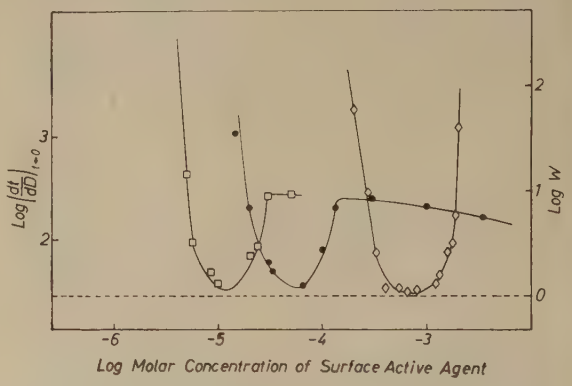


Fig. 6. Log W against log c curves; □ STS; ● SDS; ◇ SDeS

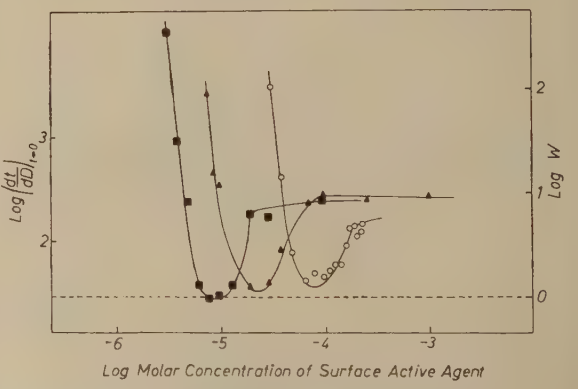


Fig. 7. Log W against log c curves; ■ Manoxol OT; ▲ SDBSO; ○ SDSO

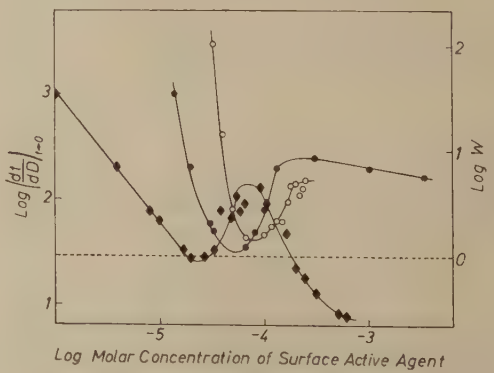


Fig. 8. Log W against log c curves; ♦ DHP; ● SDS; ○ SDSO

The general shape of these curves is in good agreement with the theory previously developed (1). As predicted, with increase in surface active agent concentration the stability decreases, passes through a region of low stability, and then increases again; at higher concentrations of surface active agent the stability tends to a certain value. It is of interest to observe that, in agreement with the theoretical predictions, all the curves, with the exception of that for DHP, are nearly parallel, in the region of decreasing stability.

In order to study the influence of τ, measurements of sol stability were carried out in the presence of STS at τ values of 1.23 and 3.00; the results are given in fig. 9. The

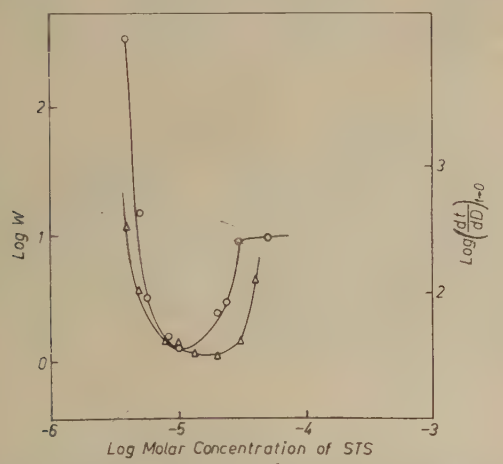


Fig. 9. Log W against log c curves for STS at different ionic strengths; ○, $\tau = 1.23$; △, $\tau = 3.00$

general shape is the same in both cases, but the stability is lower and the curve broader for the higher value of τ, as predicted from the theory. The minimum stability region, however, appears to be shifted to a slightly higher concentration of the surface active agent concentration at the higher τ value.

The influence of the chain length on the stability curves is in good agreement with the theoretical demands, curves for materials with the same head group having almost the same shape; the stability minimum moves towards lower concentrations of surface active agent with increase in length of the chain, i.e. larger values of k_2. The order of adsorbability suggested by the curves is STS > SDS > SDeS. In the case of head group variation at constant chain length the curves appear to be shifted to lower concentrations for the bulkier head groups with the same charged group, i. e. SDBSO appears to be more strongly adsorbed than SDSO; Manoxol OT with the sulphonate group in the centre of the molecule appears to be even more strongly adsorbed. For materials of the same chain length but different types of charged head group the order of adsorption appears to be phosphate > sulphate > sulphonate. It is to be noted that the curve for DHP has the smallest initial slope. This is of interest, since from the theoretical viewpoint valency would be expected to influence the slope of the log W against log c curve (see later, equation [13]). It is possible that the DHP in these experiments was partially in the form of the divalent ion [second $p_K = 7$ (24)], since in order to obtain a high concentration in the mixer the solution of DHP was made up at p_H 8.5; this gave a resultant sol solution close to neutral.

It was also observed that in some cases the minimum value of log W was not always zero. This is an interesting point and it will be shown in a later publication that this appears to be intimately related to the deviation of the stability minimum from the zero point of charge (26).

With DHP a marked decrease of stability occurs at high concentrations and the value of log W becomes negative. It was found that in this case, above a certain concentration, the reaction between DHP and the free silver ions originally present in the sol produced a new sol of Ag DHP; this caused an extra optical density increase and thus an apparent decrease in the value of log W. Reactions of this type did not occur with the other surface active agents over the concentration ranges in which experiments were performed.

Coagulation Concentrations

An alternative method of analysing the data obtained from coagulation experiments

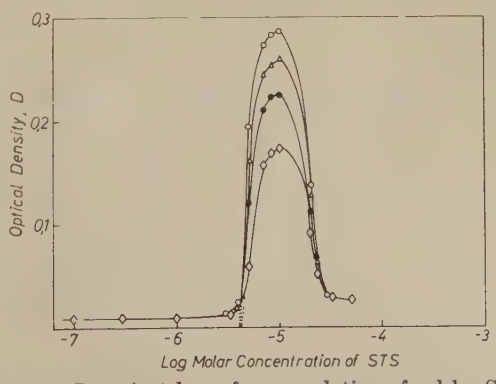


Fig. 10. D against log c for coagulation of sol by STS. D values at various times after mixing. ◇ 30 sec.; ● 60 sec.; △ 90 sec.; ○ 120 sec.

is to plot the optical densities at different time intervals after mixing, for each concentration of surface active agent, against the logarithm of the molar concentration of surface active agent (23, 25). As an example the data for coagulation of a sol by STS are shown plotted in this manner in fig. 10. It was found that extrapolation of the steepest portion of the curves for different times, in the region where the first rapid increase of optical density occurred, gave an intersection on the log concentration axis at the same point for a given surface active agent. Hence the coagulation concentration can be defined by this procedure as the point of intersection on the log concentration axis. On the basis

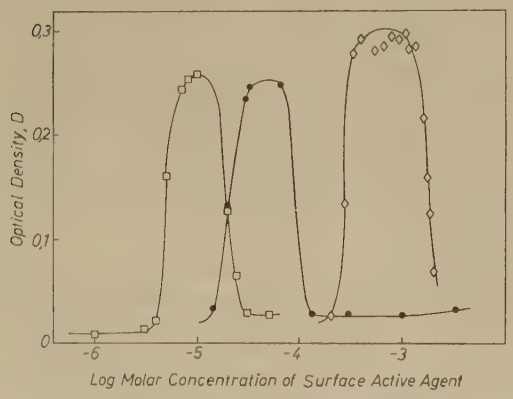


Fig. 11. D against log c, 90 seconds after mixing; □ STS; ● SDS; ◇ SDeS

of the log W against log c_e curves we had defined the coagulation concentration as the point where the extrapolated initial portion of the curve cut the log $W = 0$ axis. Fundamentally, the definitions are the same in principle since the greatest change of optical density occurs in the transition region between slow and rapid coagulation, but, in practice, the actual coagulation concentrations obtained by the two procedures may differ slightly. Thirdly, we may define the coagulation concentration in "adsorption coagulation" as the minimum point of the log W against log c curve; this definition, however, may be difficult to interpret precisely in cases where a broad coagulation region is obtained. In table 2 a comparison is given of the coagulation concentrations obtained by each of the three definitions. Although the values are all of the same order of magnitude, it is clear that each definition gives a different coagulation concentration.

Although the method of presentation adopted in fig. 10 gives a clear definition of the coagulation regions for different materials (see fig. 11), we cannot obtain any quantitative information from it, except a coagulation concentration, and therefore it cannot be used in detail to test theories of colloid stability.

Table 2

Coagulation Concentrations of Anionic Surface Active Agents. Positive Silver Iodide Sol at p_{Ag} 3

Surface Active Agent	Coagulation Concentration (M)		
	Extrapolation to log $W = 0$	Minimum on log W — log c curve	D — log c curve
SDeS	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$7.42 \cdot 10^{-4}$	$2.46 \cdot 10^{-4}$
SDS	$2.35 \cdot 10^{-5}$	$5.25 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$
STS	$5.70 \cdot 10^{-6}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$	$3.98 \cdot 10^{-6}$
SDSO	$5.13 \cdot 10^{-5}$	$8.32 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-5}$
SDBSO	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$6.92 \cdot 10^{-6}$
Manoxol OT	$5.00 \cdot 10^{-6}$	$9.33 \cdot 10^{-6}$	$3.24 \cdot 10^{-6}$
DHP	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$4.91 \cdot 10^{-6}$

Discussion

Before giving a detailed discussion of the results on the stability of positive silver iodide sols in the presence of surface active agents, on the basis of the theory previously proposed (1), a brief discussion of the results on coagulation of these sols by inorganic electrolytes will be given.

Coagulation by Inorganic Electrolytes

It is usually considered that the operative mechanism for coagulation of sols by inorganic electrolytes is the compression of the double layer produced by the addition of increasing quantities of electrolyte; this leads to a reduction of the repulsive potential energy at virtually constant *Stern* potential ψ_δ. On the basis of this hypothesis *Reerink* and *Overbeek* (16) have proposed a quantitative interpretation of the log W against log c_e curves. For the gradient of such curves they find:

$$\frac{d \log W}{d \log c_e} \cdot = -2.15 \cdot 10^7 \frac{a \gamma^2}{v^2}, \qquad [8]$$

where v is the valency of the added counter ion, and $\gamma = \left(e^{\frac{v e \psi_\delta}{2 k T}} - 1\right) \Big/ \left(e^{\frac{v e \psi_\delta}{2 k T}} + 1\right)$, e being the fundamental charge on the electron. It is clear, therefore, that the gradient can be used to evaluate γ and hence ψ_δ. Further, it was found by analysis that u (equal to $H_0/R - 2$, where H_0 is the distance between the particle centres) was at the maximum of the potential energy curve related to the *van der Waals* constant A by

the expression,

$$u_{max} = \frac{A e v^2}{5.58 \cdot 10^{-5} a \gamma^2} . \qquad [9]$$

Since it followed also that τu_{max} was equal to unity it was a relatively simple matter to obtain both A and ψ_δ from the gradient of the log W against log c_e curves. Analysis of the present data leads to the values given in table 3.

Table 3

Values of ψ_δ and A by the Method of *Reerink* and *Overbeek*. Positive AgI Sol, p_{Ag} 3, $a = 100$ Å

Electrolyte	$d \log W / d \log c_e$	ψ_δ mV	$A \cdot 10^{12}$ erg
KNO_3	— 4.20	48	0.8
Na_2SO_4	— 3.25	52	1.1
Na_3 citrate	— 4.35	—	—

The values of A obtained are of the expected order of magnitude (16) but the values of ψ_δ are somewhat lower than expected from experimental values of ζ-potential (ζ), (see part II) since in general ψ_δ is larger than ζ. In the case of the citrate ion the analysis breaks down, since $1 + \gamma / 1 - \gamma$ becomes negative, and confirms the previous suggestion that the mechanism of coagulation with citrate ions is different from that using nitrate and sulphate, i.e. it is due to changes in *Stern* potential rather than double layer compression.

Coagulation by Surface Active Agents

The coagulation concentrations obtained for the anionic surface active agents, i.e. 10^{-6} to 10^{-4} M, are several orders of magnitude lower than the values obtained for simple monovalent ions, e.g. NO_3^-, and are in accordance with the general idea that coagulation in these systems is due to the strong adsorption of the surface active agent on the particle surface. Since the experiments were carried out at a total ionic strength of $1.5 \cdot 10^{-3}$ N, addition of surface active agent caused no change of this value and the ionic strength of the system could be considered as remaining constant. Therefore, in accordance with the theory previously worked out (1) τ may be taken as a constant and changes of stability ascribed to changes of *Stern* potential by the relationship

$$\ln W = \frac{A}{24\, kT} \left(\frac{D^2 \psi_\delta^2}{1 + 2\tau} - D \psi_\delta \right) - {}^3/_2 \ln D \psi_\delta + B, \qquad [10]$$

where

$$D = \sqrt{\frac{12 (2\tau + 1) \varepsilon a}{A}} ,$$

and

$$B = \ln 2 \sqrt{\pi} - {}^1/_2 \ln \left(\frac{A}{6\, kT} \right) + \frac{A}{24\, kT} .$$

This equation holds, without difficulty, down to $\ln W = 0$ ($W = 1$), i.e. the onset of the rapid coagulation region, provided that the basic equation for the potential energy of interaction is correct.

The *Stern* potential ψ_δ in the presence of surface active agent is related to the initial *Stern* potential of the sol ψ_δ^* by the relation

$$\psi_\delta = \psi_\delta^* - \frac{H c}{1 + k_2 c} , \qquad [11]$$

where c is the concentration of the surface active agent in moles and H is a constant defined by

$$H = \frac{4 \pi a v e N_1 k_2}{\varepsilon (1 + \tau)} .$$

In this equation ε = dielectric constant, N_1 = the maximum number of available sites per sq. cm., and k_2 the adsorption constant; the latter constant is equal to

$$\frac{e^{-\frac{\Delta \bar{G}}{kT}}}{55 \cdot 6}$$

where $\Delta \bar{G}$ is the electrochemical free energy of adsorption (1).

Combination of equations [10] and [11] leads to an equation for $\ln W$ in terms of surface active agent concentration, viz:

$$\ln W = P \left(\psi_\delta^* - \frac{H c}{1 + k_2 c} \right)^2 - Q \left(\psi_\delta^* - \frac{H c}{1 + k_2 c} \right) - {}^3/_2 \ln \left(\psi_\delta^* - \frac{H c}{1 + k_2 c} \right) + R , \qquad [12]$$

with $P = AD^2 / 24\, kT\, (1 + 2\tau)$,
$Q = AD / 24 kT$ and $R = B - {}^3/_2 \ln D$.

The theoretical curves of log W against log c, for $a = 100$ Å, $\tau = 1.23$, $A = 10^{-12}$ erg., $\psi_\delta^* = 140$ mV and different values of k_2 are given in fig. 12; the curves have only been computed down to $W = 1$ since values of stability less than this have, by definition, no experimental significance. They clearly show that for these conditions a broad stability minimum is to be expected extending over a log concentration range of ca. 0.5. It also predicts that with increasing adsorption log W will rise again to a value of about 6.

The experimental curves show, in general, a marked resemblance to the theoretical curves. The coagulation zone obtained experimentally is of almost exactly the predicted breadth and as expected theoretically is broadened by a general increase in ionic strength (see fig. 9). It is of interest that the

curves obtained in this work are considerably broader than those obtained in the coagulation of negative silver iodide sols by cationic surface active agents (6). For the latter experiments τ was equal to 0.66 and the particle radius was 200 Å thus giving conditions which would be expected theoretically to lead to a sharpening of the minimum. A comparison of the two sets of data shows that the change predicted for the transition of particle size from 200 to 100 Å is also in the expected direction, but for smaller particles (ca. 20 Å) deviations appear to occur (6).

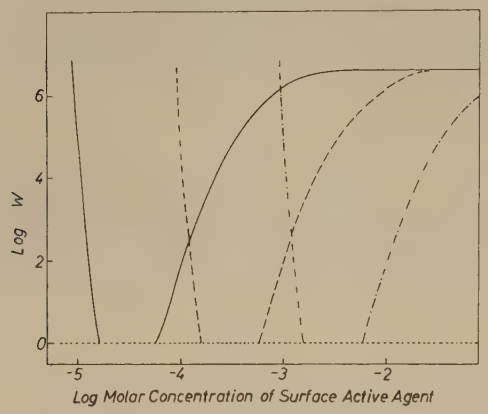


Fig. 12. Theoretical curves of log W against log c for various values of k_2, ——— 10^5 litre/mole; – – – 10^4 litre/mole; – · – · – 10^3 litre/mole
$\tau = 1.23$; $a = 100$ Å; $A = 10^{-12}$ erg; $N_1 = 1.94 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}; $\psi_\delta{}^* = 140$ mV

From equation [12] we find that the slope of the log W against log c curve is given by

$$\frac{d \log W}{d \log c} = - \frac{U H c}{\psi_\delta{}^* (1 + k_2 c)^2} + \frac{2 V H^2 c^2}{(\psi_\delta{}^*)^2 (1 + k_2 c)^3}, \quad [13]$$

where U and V are constants which have for $a = 100$ Å, $\tau = 1.23$ and $A = 10^{-12}$ erg, the values of 406.5 and 217.2 respectively. It can be seen from fig. 12 that for different k_2 values, the slopes of the log W against log c curves have the same value, although the values of c corresponding to the same values of log W are dependent on k_2. In table 4 a comparison is made between the slopes obtained from the experimental log W against log c curves and those calculated theoretically.

Table 4

Comparison of Theoretical and Experimental Values of $d \log W / d \log c$

Log W	$d \log W / d \log c$						
	Theoretical	Experimental					
		SDeS	SDS	STS	SDSO	SDBSO	Manoxol OT
2	21	—	—	21	20	—	—
1	20	6.4	5.5	8.0	6.6	6.0	8.6

At log $W = 2$, in the two cases where a comparison can be made, the experimental slopes are in excellent agreement with the theoretical values, but at log $W = 1$ the experimental values are all smaller than the theoretical. However, comparison has been made for an A value of 10^{-12} erg and it is possible that a better value could be chosen for this quantity leading to closer agreement.

The form of the curves obtained gives a clear indication that a double adsorbed layer of surface active agent is formed (6, see also 14). Initially, adsorption of the surface active agent occurs with the anionic group directed towards the surface; this leads to an oleophilic surface and coagulation of the particles. As the concentration of surface active agent is increased, however, adsorption of a second layer occurs, due to *van der Waals* attractions between the chains, with the head group directed towards the solution. At this stage the particle acquires a charge opposite to that which it had initially and the surface properties of the particles become essentially those of the head groups (26).

Although the general behaviour of the log W against log c curves is in good agreement with the theory, a few points arise which are not explained by its use. For example, it was found that the limiting values of stability at concentrations of surface active agent higher than the coagulation concentration were always smaller than those predicted theoretically; a possible exception is the curve for SDeS. Moreover, above a certain concentration the stability started to decrease a second time, with increasing concentration of surface active agent. As the theory is based essentially on the assumption of single layer adsorption, we can expect better agreement between theory and experiment at lower surface active agent concentrations. However, introduction of the concept of second layer adsorption does still not explain the results obtained, because it would give higher negative values of surface potential than single layer adsorption and thus lead to a higher stability. The effect of ionic strength would not be expected to have any great influence on stability until concentrations of surface active agent in the region of 10^{-2} — 10^{-1} M were reached. The second decrease of stability was, however, very much less marked in the case of the anionic surface active agents than with cationic materials (6). In the latter case the marked decrease in stability was attributed to mutual coagulation between the sol par-

ticles and premicelles in the surface active agent solution. It is of interest in this connexion that the recent conductivity studies of *Mukerjee* (27) suggest the formation of dimers in SDS solutions at concentrations of ca. 10^{-4} *M*. This is just the region where the stability commences to fall for the second time, and would be expected if a doubly charged molecule were influencing the initial kinetics, i.e. some coagulation would occur due to the dimer before the double adsorbed layer had built up. The fact that this phenomenon does not occur with SDeS suggests that this material has very much less tendency to form associated molecules than the other materials.

One of the interesting features of the experimental work was the appearance, under certain conditions, of optical density against time curves with a sigmoid shape. This occurred at concentrations of surface active agent lower than the coagulation concentration and the induction period observed was found to decrease with increased ageing of the sol, i.e. increase in particle size (see fig. 5). Similar curves were obtained in work on the formation of silver iodide sols in the presence of cationic surface active agents (23) and in the coagulation of sols of very small particle size by cationic surface active agents (6). Therefore, there is substantial experimental evidence that this phenomenon is influenced considerably by particle size. One explanation appears to be that the particles have to attain a certain size before adsorption can occur. Thus the first part of the curve (i.e. the induction period) could be attributed to a crystal growth process and the second part, involving a rapid increase in optical density, to a coagulation process. In fact, the values of log W calculated from the slope of the second stage of the optical density against time curves were found to agree with those expected theoretically; this may be taken as an indirect proof of this interpretation. Moreover, in the case of the precipitation of anionic surface active agents by cations the two processes of crystal growth and coagulation, were, under some conditions, distinguishable by electron microscopy (26).

Our thanks are due to Imperial Chemical Industries, Dyestuffs Division, for supplying the SDeS, SDS, and STS, the late Dr. *A. V. Few* for the SDSO and SDBSO, Messrs. *Hardman* and *Holden* Ltd. for the Manoxol OT, and Dr. *H. C. Parreira* for the DHP. One of us (*A. W.*) also wishes to thank the British Council for the award of a Scholarship and the University of Cambridge for the award of the Oliver Gatty Studentship.

Summary

The rate of coagulation of positive silver iodide sols (mean particle radius 100 Å) by anionic surface active agents has been measured spectrophotometrically at p_{Ag} 3. The surface active agents used were, sodium decyl-, sodium dodecyl-, and sodium tetradecyl sulphates, sodium dodecyl- and sodium dodecylbenzene sulphonates, Manoxol OT, and dodecyldihydrogen phosphate. From the experimental data the stability ratio's (W) were calculated giving curves of log W against log concentration of surface active agent.

The stability of the sols decreased with increasing concentration of surface active agent, coagulation occurring at concentrations of 10^{-5} to 10^{-3} M according to the nature of the agent; beyond this region the stability of the sol increased again and appeared to reach a limiting value. The curves were compared with those calculated from theoretical considerations of the decrease in energy of interaction of the particles caused by the adsorption of surface active agent. In general, good agreement was found between the shape of the experimental curves and those calculated theoretically.

Zusammenfassung

Die Koagulationsgeschwindigkeit positiv geladener Silberjodidsole (mittlerer Teilchenradius 100 Å) durch anionische oberflächenaktive Agenzien wurde spektroskopisch bei p_{Ag} 3 gemessen. Als oberflächenaktive Substanzen wurden angewendet: Natriumdecyl- und Natriumdodecyl- und Natriumtetradecylsulfat, Natriumdodecyl- und Natriumdodecylbenzylsulfonat, Manoxol OT und Dodecyldihydrogen-Phosphat. Aus den experimentellen Werten wurde das Stabilitätsverhältnis (W) berechnet, das Zusammenhänge zwischen log W und log (Konzentration der oberflächenaktiven Substanz) ergibt.

Die Stabilität der Sole nimmt mit steigender Konzentration an oberflächenaktiver Substanz ab, wobei für Konzentrationen zwischen 10^{-5} bis 10^{-3} M, entsprechend der Natur des Agens, Koagulation eintritt. Oberhalb dieses Bereiches steigt die Stabilität des Soles wieder an und scheint einem Grenzwert zuzustreben. Die Kurven wurden mit denen verglichen, die aus theoretischen Betrachtungen über die Abnahme der Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen durch Absorption der oberflächenaktiven Substanz errechnet werden. Im allgemeinen ließ sich gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Kurven hinsichtlich des Verlaufs feststellen.

References

1) *Ottewill, R. H., M. C. Rastogi* and *A. Watanabe,* (to be published).
2) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeek,* Theory of Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).
3) *Verwey, E. J. W.,* Chem. Rev. **16**, 363 (1935).
4) *Mackor, E. L.,* Rec. trav. chim. **70**, 663, 747, 763 (1951).
5) *Lijklema, J.,* Doctoral dissertation (Utrecht 1957).
6) *Ottewill, R. H.* and *M. C. Rastogi,* Trans. Faraday Soc. (in press).
7) *Freundlich, H.,* Colloid and Capillary Chemistry, p. 240 (London 1926).
8) *Kruyt, H. R.* and *S. A. Troelstra,* Kolloid-Beih. **54**, 262 (1943).
9) *Freundlich, H.,* Z. phys. Chem. **44**, 135 (1903).

10) *Lottermoser, A.* and *R. Steudel,* Kolloid-Z. **82,** 319 (1938); **83,** 37 (1938).
11) *Hazel, J. F.* and *H. O. Strange,* J. Colloid Sci. **12,** 529 (1957).
12) *Tamamushi, B.* and *K. Tamaki,* Kolloid-Z. **163,** 122 (1959).
13) *Meguro, K.* and *T. Kondo,* J. Chem. Soc. Japan **76,** 642 (1955). *Meguro, K.,* J. Chem. Soc. Japan **77,** 77 (1956).
14) *Tamamushi, B.,* Kolloid-Z. **150,** 44 (1957).
15) *Troelstra, S. A.* and *H. R. Kruyt,* Kolloid-Beih. **54,** 225 (1943).
16) *Reerink, H.* and *J. Th. G. Overbeek,* Disc. Faraday Soc. **18,** 74 (1954).
17) *Ottewill, R. H.* and *J. A. Sirs,* Bull. Photoelectric Spectrometry Group **10,** 262 (1957).
18) *van Laar, J. A. W.,* Doctoral dissertation (Utrecht 1952).
19) *Horne, R. W.* and *R. H. Ottewill,* J. Photographic Sci. **6,** 39 (1958).
20) *Oster, G.,* J. Colloid Sci. **2,** 290 (1947).
21) *Fuchs, N.,* Z. Physik **89,** 736 (1934).
22) *Smoluchowski, M.,* Z. Physikal. Chem. **92,** 129 (1917).
23) *Matijević, E.* and *R. H. Ottewill,* J. Colloid Sci. **13,** 242 (1958).
24) *Parreira, H. C.,* Ph. D. thesis (Cambridge 1958).
25) *Težak, B., E. Matijević, K. F. Schulz, J. Kratohvil, M. Mirnik* and *V. B. Vouk,* Disc. Faraday Soc. **18,** 63 (1954).
26) *Ottewill, R. H.* and *A. Watanabe* (to be published).
27) *Mukerjee, P., K. J. Mysels* and *C. J. Dulin,* J. Phys. Chem. **62,** 1390 (1958). *Mukerjee, P.,* J. Phys. Chem. **62,** 1397, 1404 (1958). *Mukerjee, P.* and *K. J. Mysels* **62,** 1400 (1958).

The Coagulation of Peptised Sols by Simple Electrolytes

By A. Packter (Canons Park))*

With 4 figures in 6 details

(Received August 25, 1959)

Introduction

The stability of lyophobic sols may be markedly enhanced by adsorption of peptisor molecules onto the sol micelles. Most early studies of this phenomenon have been limited to determination of "Gold Numbers", etc., i.e. the concentration of peptisor required to stabilise a particular sol (for some specific time) against some standard arbitrary concentration of simple coagulant refs. (1 to 6). More recently, several workers refs. (7 to 10), have measured the increase in the actual zeta potential (of uncoagulated sols) that follows the addition of peptising agents; but they have not extended their studies to the effect of coagulant on this property of the peptised sols. Although very extensive in the case of ordinary sols, the factors that affect the rates of slow coagulation and allied phenomena of peptised sols have been rarely carried out (11, 12).

This paper therefore presents such a quantitative study of the slow coagulation and stability of peptised sols of insoluble metal salts coagulated by simple electrolyte: in particular, the effect of peptisation by organic anions and polyelectrolytes on the stability (in the presence of constant coagulant concentration) has been investigated. We have studied undialysed nascent sols prepared by metathesis.

*) 106, Howberry Road, Canons Park, Middlesex (England).

The experimental results are satisfactorily explained by the *Verwey-Overbeek* theory of stability of sols (13, 14). At any peptisor concentration, the coagulation time and stability decrease as a function of log coagulant concentration: in the presence of constant coagulant concentration, sol stability (relative to that in the absence of peptisor) varies with

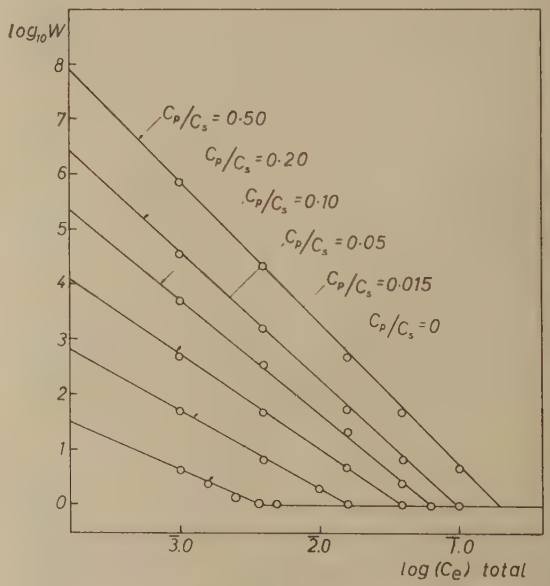


Fig. 1. The Coagulation of Citrate peptised $\frac{M}{2000}$ Copper chromate Sols by K^+ ion. Variation of Sol stability with Coagulant concentration

peptisor concentration according to an adsorption isotherm. The relative increase in stability per unit peptisor-concentration ratio–at low peptisor concentration–measures the *peptising power* of any particular reagent.

Experimental

i) *Sol preparation*

Equivalent nascent (undialysed) sols of insoluble salts of group I, II and IV metals have been prepared by mixing equal volumes of aqueous solutions of the metal nitrate with solutions of the reacting anion (potassium salt) containing the peptising agent: the anion/cation concentration ratio is fixed at 1.05 to give sols of the same charge as the peptising ions.

The effects of additional coagulating potassium, etc. cations have been studied on the above sols, keeping the total volume constant. The effect of peptising organic anions, etc. has been investigated over a range of peptisor concentrations corresponding to coagulation times up to $t > 24$ hours.

The Effect of Chelating Agents on the Time of Formation of Nascent Sols[1])

Previous workers (15) have neglected the possibility that certain peptising agents may modify the actual *time of formation* of nascent sols, and thence the total time between mixing and coagulation: retardation of the time of sol formation would then lead to anomalously high coagulation times.

We have chosen a range of peptisor concentrations that do not affect the rate of formation (generally very rapid) of the sols studied.

ii) *Rates of Coagulation*

The "Coagulation time" for each system has been determined–according to the method of *Bhattacharya*, etc. (20)–as the time (t) after mixing, at which agglomerated particles (just) sediment out from the surface of the sol (contained in test tubes).

[*Mirnik* (21) has shown that this time generally coincides with the time for optimum turbidity; then the rate of coagulation may be expressed by the term $1/t$ (22, 23).]

The stability ($\log W$) of the sols may then be determined from t values [cf. (13, 14)], according to the relation,

$$\log_{10} W = \log_{10} t/t_0;$$

where $t = t_0$ is the time for rapid coagulation of the sol.

Results

The stability of ordinary insoluble metal salt sols in the presence of metathetic electrolyte is generally very low (e.g. $\log_{10} W < 1 : t < 10$ secs.) Addition of organic anions and polyelectrolyte solution leads to enhanced peptisation, to give sols of high stability ($t > 10^5$ sec) even in the presence of appreciable concentrations of coagulating electrolytes.

The Variation of Sol Stability with Coagulant Concentration (General)

We have first studied the slow coagulation of series of peptised insoluble metal salt sols (concentration c_s) by simple monovalent cations (generally K^+) at concentrations over

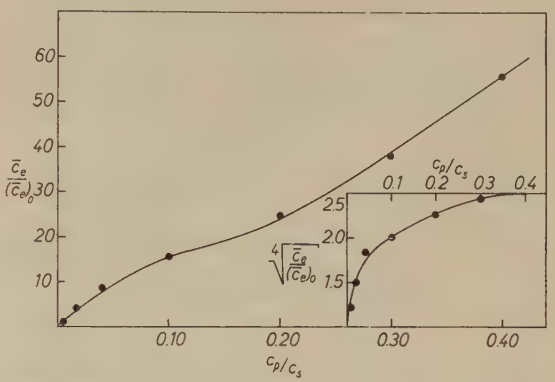


Fig. 2. The Coagulation of Citrate peptised $\frac{M}{2000}$ Copper chromate Sols by K^+ ions. Variation of Coagulation values with Peptisor-Sol concentration ratio

and above the initial metathetic coagulant concentration $c_e = c_s$.

We have investigated this effect by plotting stability values ($\log W$) against $\log (c_e)_{\text{total}}$ [cf. (14)]. Typical results are presented in fig. 1 (with c_e values expressed in gm. equiv. per 1).

As c_e is increased above $c_e = c_s$, $\log W$ values fall more or less rapidly with $\log (c_e)_{\text{total}}$, according to the *Overbeck-Reerink* relation (14),

$$\log W = \log W_0 - C \log (c_e)_{\text{total}}, \qquad [1]$$

where $\log W = \log W_0$ at low c_e values.

At any peptisor concentration ratio (c_p/c_s), $\log W = 0$, for *rapid coagulation*, at $(c_e)_{\text{total}} = \bar{c}_e$, the coagulation value.

The stability, the gradients $d \log W/d \log c_e$ and $\bar{c}_e$ values all increase with increasing c_p/c_s ratios.

I. The Effect of Peptising Agents
The Variation of Coagulation Values With (Added) Peptisor Concentration

Some typical results for the variation of $\bar{c}_e$ with c_p/c_s are presented in fig. 2. Generally,

[1]) In an earlier work (16, 17) *Matalon* and *Packter* studied the effect of high concentrations of chelating organic acids and anions on the "induction period" for the appearance of sols and precipitates, and have mistakenly used the term "sol stability" to denote the value of the induction period reciprocal: this work has since been reassessed (18, 19), and this use of the term "sols" for systems of slowly growing precipitate crystals corrected.

we have observed that

$$\sqrt[4]{\frac{(\bar{c}_e)_p}{(\bar{c}_e)_0}} - 1 = \frac{P\, c_p/c_s}{1 + \frac{P}{A} c_p/c_s} \qquad [2]$$

where $(\bar{c}_e)_{p,0}$ are the values of $(\bar{c}_e)$ at $c_p/c_s = p$, zero respectively. A, P are typical constants for any system.

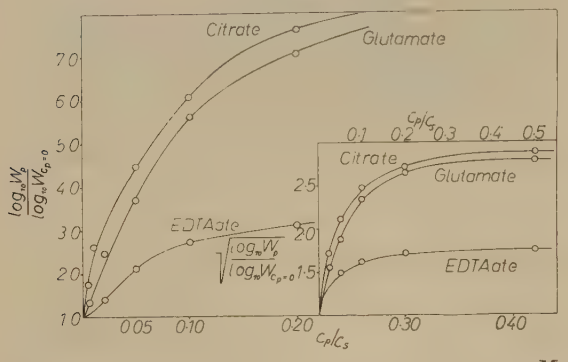


Fig. 3A. The Stability of Organic Anion Peptised $\frac{M}{2000}$ Copper Chromate Sols. Variation of Stability with Peptisor-Sol Concentration Ratio

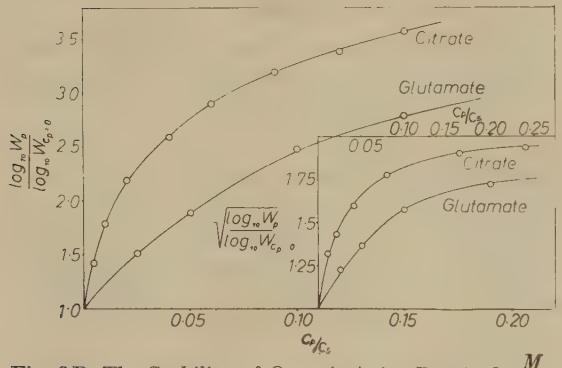


Fig. 3B. The Stability of Organic Anion Peptised $\frac{M}{1000}$ Silver Chromate Sols. Variation of Stability with Peptisor-Sol Concentration Ratio

Some typical results are presented in figs. 3a–c, for peptisation by organic anions: generally, the following adsorption relation is observed for sol stabilities at any c_e value,

$$\sqrt{\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}}} = 1 + f(c_p/c_s \qquad [3]$$

where

$$f(c_p/c_s) = \frac{P\, c_p/c_s}{1 + \frac{P}{A} c_p/c_s}$$

$W = W_p$, $W_{c_p=0}$, at $c_p = p$, zero respectively.

A, P are typical constants for any system. At low c_p/c_s ratios (corresponding to $t =$ 1–10000 sec), equation [3] becomes approximately,

$$\sqrt{\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}}} \simeq 1 + P\, c_p/c_s \qquad [4]$$

Then, the constant P measures the increase in sol stability (at the particular c_e value, $c_e = c_s$), at low c_p values, for unit c_p/c_s ratio; and describes quantitatively the peptising power of the additive.

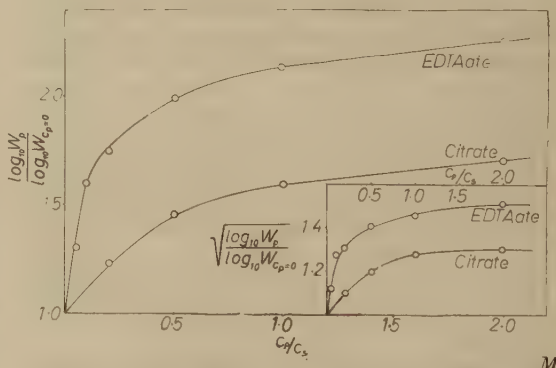


Fig. 3C. The Stability of Organic Anion Peptised $\frac{M}{4000}$ Lead Chromate Sols. Variation of Stability with Peptisor-Sol Concentration Ratio

II. The Variation of Sol Stability at Constant Coagulant Concentration, with Peptisor Concentration

We have studied in some detail the variation of sol stability (in the presence of some constant coagulant concentration) with peptisor concentration, since this effect is of great technical importance (7, 8, 9, 16).

A) Peptisation by Organic Anions

1. Variation (of Stability) with Total (Added) Peptisor Concentration.

The coagulation time may increase to $t > 10^6$ sec with increasing addition of peptisor.

[At high c_p/c_s ratios, $f(c_p/c_s) \to A$, and the function $(1 + A)$ measures the maximum stability–relative to $\log_{10} W_{c_p=0}$, attained by peptisation with a particular reagent.]

B) Peptisation by Polyelectrolytes (Lyophillic Colloids)

1. Variation (of Stability) with Total Added Peptisor Concentration

Some typical results are presented in fig. 4 for peptisation by gelatine.

For these systems also we have observed the relation 4,

$$\sqrt{\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}}} = 1 + f(c_p/c_s) \simeq 1 + P\,c_p/c_s\,.$$

I.e. the general form of the log W — c_p curves is similar to that observed with simple organic anions.

When c_p values are still expressed in terms of gm. equiv. per l. of the colloid "Monomer" the values for the constant P are rather higher than those observed for the corresponding simple organic anions such as glutamate, gluconate, etc.

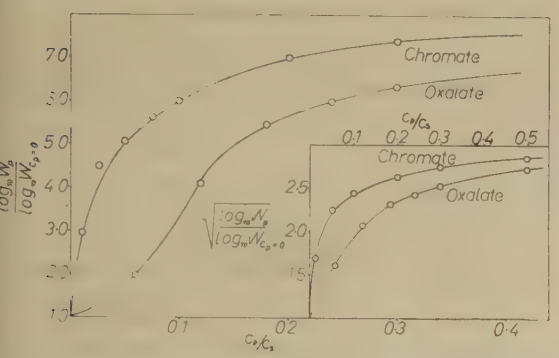


Fig. 4. The Stability of Gelatine Peptised $\frac{N}{1000}$ Silver Salt Sols. Variation of Stability with Peptisor-Sol Concentration Ratio

Discussion

Increase in Stability, etc. due to Enhanced Surface Potential

On addition of a peptisor of the same charge sign, the concentration of *adsorbed* peptising ions increases from some initial value $(c_p')_0$ to c_p', according to the relation,

$$c_p' = (c_p')_0 + f(c_p)\,, \qquad [5]$$

where $f(c_p)$ is a typical adsorption isotherm.

The surface charge correspondingly increases from $\sigma = \sigma_0$ to σ_2 according to the relation,

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{c_p'}{(c_p')_0} = 1 + \frac{f(c_p)}{(c_p')_0}\,. \qquad [6]$$

(8, 9, 10).

Then as we have demonstrated in a recent work (24), over the range of *Stern* potentials, $\psi_\delta = c.$ 20 to 100 m.v., the *Overbeck* (13) function γ increases correspondingly from $\gamma = \gamma_0$ to γ, according to the relation,

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{f(c_p)}{(c_p')_0}\,. \qquad [7]$$

where

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{v\,e\,\psi_\delta}{kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{v\,e\,\psi_\delta}{kT}\right) + 1}\,. \qquad [8]$$

The stability (log W) of slowly coagulated spherical particle sols varies with γ, according to the relation (14),

$$\log_e W = C_1\gamma^2(C_3 + 4\log_e\gamma) - C_1\gamma^2\log_e c_e\,, \qquad [9]$$

where C_1, C_3 etc. are constants.

At constant c_e,

$$\log_e W = C_1\gamma^2(C_4 - 4\log_e\gamma)\,, \qquad [10]$$

where $C_4 = C_3 - \log_e c_e$.

For γ values in the range 0.5–1.0,

$$\log_e W \simeq C_5\gamma^2\,, \qquad [11]$$

where $C_5 = C_1C_4$.

Then if

$$\log_{10} W = \log_{10} W_p \quad \text{at} \quad c_p = p\,,$$
$$\log_{10} W = \log_{10} W_{c_p=0} \quad \text{at} \quad c_p = 0\,,$$
$$\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}} = \frac{\log_e W_p}{\log_e W_{c_p=0}} = \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)^2.$$

$$\sqrt{\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}}} = \frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{f(c_p)}{(c_p')_0}\,. \qquad [12]$$

At low values, $f(c_p) = P'c_p$, then

$$\sqrt{\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}}} \simeq 1 + \frac{P'}{(c_p')_0}c_p\,. \qquad [13]$$

Further, the slopes (c_r) of the log W — c_e graphs vary directly as γ^2; while the coagulation values, $c_e = \bar{c}_e$ at log $W = O$, vary as γ^4 [ref. (13), p. 81].

Whence c_e values will similarly vary with c_p, and

$$\sqrt[4]{\frac{(\bar{c}_e)_p}{(\bar{c}_e)_0}} = \frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{f(c_p)}{(c_p')_0} \simeq 1 + \frac{P'}{(c_p')_0}c_p\,. \qquad [14]$$

These relations have been observed experimentally, i.e. the results are satisfactorily explained by an extension of the *Verwey-Overbeck* theory.

Increase in Stability due to Enhanced Surface Potential and Steric Effects

The adsorption of polymer molecules may decrease the rates of coagulation of sols over and above the reduction caused by that due to the increase in σ, ψ_δ etc. values, since steric hindrance effects may also be significant. The sol stability, relative to that of the unpeptised sol, will increase accordingly.

Our results suggest that the stability of sols peptised by polyelectrolytes are somewhat higher than those peptised by the equivalent concentration of the corresponding "monomer"; but we have as yet insufficient data to discuss these effects quantitatively.

Summary

The effect of peptising organic anions and polyelectrolytes on the slow coagulation of (undialysed) insoluble metal salt sols by simple electrolyte is studied quantitatively. The results are satisfactorily explained by the *Verwey-Overbeck* theory of sol stability.

At any peptisor concentration, the coagulation time and stability decrease as a function of the logarithm of coagulant concentration. In the presence of constant coagulant concentration, the stability (relative to that of the unpeptised sol) increases with adsorption of peptisor and varies with the peptisor concentration according to an adsorption isotherm. The *peptising power* of a particular reagent is measured by the relative increase in stability per unit peptisor-sol concentration ratio at low peptisor concentrations.

Zusammenfassung

Die Wirkung von peptisierenden Anionen und Polyelektrolyten auf die langsame Koagulation von undialysierten unlöslichen Metallsalzsolen durch einfachen Elektrolyt wird quantitativ untersucht. Die Ergebnisse lassen sich befriedigend durch die *Verwey-Overbeck*sche Theorie der Solstabilität erklären.

Bei irgend einer Peptisatorkonzentration nimmt die Koagulationszeit und die Stabilität als Funktion des Log. der Konzentration des Koagulanten ab. In Gegenwart konstanter Konzentration des koagulierenden Agens erhöht sich die Stabilität (relativ zu der des unpeptisierten Sols) mit der Adsorption des Peptisators und variiert mit der Peptisatorkonzentration entsprechend einer Adsorptionsisotherme. Die peptisierende Kraft eines einzelnen Reagenz wird gemessen durch die relative Erhöhung der Stabilität pro Einheit Konzentrationsverhältnis: Peptisator zu Sol bei niedrigen Peptisatorkonzentrationen.

References

1) *Zsigmondy, R. Z.*, Z. anal. Chem. **40**, 697 (1901).

2) *Pauli, W.* et al., Biochem. Z., **269**, 158 (1934); Kolloid-Z. **82**, 43 (1938); Trans. Faraday Soc. **35**, 1234 (1939).

3) *Cassel, H. M.*, J. Phys. Chem. **42**, 955 (1938).

4) *Williams, H. B.* and *L. T. Chiang*, J. Phys. Chem. **55**, 718 (1951).

5) *Meguro, K.* et al., J. Chem. Soc. Japan **76**, 642 (1955).

6) *Tamamushi, B.*, Kolloid-Z. **150**, 44 (1957).

7) *Hazel, F.*, J. Phys. Chem. **46**, 516 (1942).

8) *Strange, H. O.* and *F. Hazel*, J. Phys. Chem. **61**, 1281 (1957).

9) *La Valle, J. E.*, J. Phys. Chem. **61**, 1216 (1957).

10) *Anderson, P. J.*, Trans. Faraday Soc. **54**, 562 (1958).

11) *Freundlich, H.*, Z. physikal. Chem. A **121**, 463 (1926); Ibid. A **124**, 115 (1927).

12) *Tuorilla, P.*, Kolloid-Beih. **27**, 44 (1928).

13) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeck*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam, 1948).

14) *Reerink, H.* and *J. Th. G. Overbeck*, Disc. Faraday Soc. **74**, 18 (1954).

15) *Težak, B.* and *S. Kratohvil*, J. Polymer Sci. **12**, 221 (1954).

16) *Packter, A.*, Thesis (London 1953).

17) *Packter, A.* and *R. Matalon*, Disc. Faraday Soc. **18**, 161 (1954).

18) *Packter, A.*, J. Phys. Chem. **62**, 1052 (1958).

19) *Packter, A.*, J. Chem. Soc., In preparation.

20) *Bhattacharya, A. K.*, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 687, 759 (1952).

21) *Mirnik, M.* and *B. Težak*, Arhiv. Kem. **21**, 109 (1949).

22) *Fuller, E. F.* and *E. J. Tulmer*, J. Phys. Chem. **52**, 787 (1948).

23) *Težak, B.* et al., J. Phys. Chem. **55**, 1557, 1567 (1951).

24) *Packter, A.*, Kolloid-Z. **160**, 160 (1958).

The Mechanism of Peptisation of Sols and Suspensions

Part I. The Peptisation of Insoluble Metal Salt Sols by Organic Anions

By A. Packter (Canons Park))*

With 5 tables

(Received August 25, 1959)

Introduction

The peptisation of insoluble metal salt sols and suspensions may be attained by adsorption of organic anions (1, 2), proteins (3, 4, 5, 17 to 21), polysaccharides (6, 7), synthetic polymers (8 to 13), and colloidal electrolytes (14, 15, 16). This series of papers is an investigation of the mechanism of the peptisation process for different types of peptisors.

In the first, we present a detailed study of the peptisation of insoluble group I, II and IV metal salt sols (undialysed) by organic anions. The "peptising power" of the different reagents examined is determined from stability data and from the peptisor-sol concentration ratio required to give sols stable for 24 hours in the presence of the metathetic electrolyte. We have observed that the peptising power varies with the sol concentration (and that of the metathetic electrolyte), the structure of the metal salt, and the structure of the peptising agent. This latter factor has been mainly studied; the results indicate that peptisation occurs by increase of the sol surface potential through weak chemisorption (or chelation) of the peptisor with metal cations on the sol micelle crystal lattice. This effect is

*) 106, Howberry Road, Canons Park, Middlesex (*England*).

enhanced appreciably if the chelating group shows a suitable configuration vis-à-vis the metal cations on the sol micelle.

Experimental

Sol preparation

The preparation of the insoluble group I, II and IV metal salt sols studied is described in our concurrent work (22).

Sol stability

Sol stability in the presence of the *metathetic electrolyte* is determined as in (22).

Peptisation

The effect of peptising organic anions has been investigated over a range of peptisor concentration (c_p), that lead to stability corresponding to $t = 1$ sec to > 24 hours. (The time of formation of the sols was not affected significantly.)

The peptising effects of each reagent have been measured by

i) the peptising power,
ii) the peptisation ratio.

Peptising Power

The Peptising Power (P) is defined as the increase in relative stability–at low peptisor concentration–at unit peptisor-concentration ratio, according to the relation (22),

$$\sqrt{\frac{\log_{10} W_p}{\log_{10} W_{c_p=0}}} \triangleq 1 + P\, c_p/c_s\,, \qquad [1]$$

where

c_s = sol concentration in gm. equiv. per l.,
c_p = peptisor concentration equiv. per l.,
$\log_{10} W_p$, $W_{c_p=0}$, are sol stabilities,
at $c_p = p, 0$.

Peptisation Ratio

1. Ratio as gm. equiv. peptisor per gm. equiv. sol

When $c_p = c_p{}^*$ is the peptisor concentration required to attain a sol stability corresponding to $t > 24$ hours, in the presence of the metathetic electrolyte, we have called $c_p{}^*/c_s$ the *peptisation ratio* for the system.

This ratio may be expressed conveniently in terms of gm equiv. peptisor required per gm equiv. of sol.

2. Ratio as gm equiv. peptisor per cm² sol surface, etc.

Peptisation ratios may also be expressed in terms of the peptisor concentration required per unit area of sol micelle surface, etc. (10), i.e. peptisation ratio

$$= \frac{c_p{}^*}{S E_s c_s} \text{ gm equiv. per cm}^2\,, \qquad [2]$$

where S is the surface area per gm of sol,
E_s is the equivalent weight of the metal salt.

$$\left(S \text{ in turn} = \frac{6 \text{ cm}^2}{\beta\, d} \right. \qquad [3]$$

where β is the specific gravity of the metal salt,
d is the average sol micelle diameter.$\Big)$

The peptisation ratios in turn (Ref. 23, Ch. 11, 12)

$$= \frac{N A_p c_p{}^*}{c_s} \text{ monolayers of peptisor per gm equiv. sol, } [4]$$

$$= \frac{N A_p c_p{}^*}{S E_s c_s} \text{ monolayers of peptisor per cm}^2 \text{ sol surface, } [5]$$

where A_p = surface area (in A^{02}) of 1 molecule of peptisor,
N = *Avogadro's* number.

P values and $c_p{}^*/c_s$ ratios, etc. are determined from sol stability data, according to equations [1], [2].

Results

The effect of various factors on the peptisation of insoluble metal salt sols by organic anions has been studied.

I. Variation of $c_p{}^*/c_s$ and P Values with Sol Concentration

We have first made some preliminary studies on the effect of varying the sol concentration on P values, etc. Typical results for peptisation by citrate ion are presented in table 1.

Table 1

The Peptisation of Insoluble Metal Salt Sols by Citrate Ion ($p_H = 8$). Variation of P Values, etc. with Sol Concentration

Sol	$c_p{}^*/c_s$ gm equiv. per gm equiv.	$c_p{}^*/c_s$ gm equiv. per cm²	P
Copper chromate			
M/2000	0.10	$0.5 \cdot 10^{-8}$	48.0
M/1000	0.15	0.8	32.0
M/500	0.30	1.7	16.0
M/200	0.50	2.8	9.2
Silver chromate			
M/2000	0.03	$0.3 \cdot 10^{-8}$	133.0
M/1000	0.10	1.0	40.0
M/500	1.30	13.0	3.1
M/200	5.00	50.0	0.8
Lead chromate			
M/4000	0.5	$1.6 \cdot 10^{-8}$	4.6
M/2000	1.0	3.2	2.3
M/1000	2.0	6.4	1.2
M/400	3.0	9.6	0.8

The P values generally decrease significantly with increase in *both* the sol concentration and in the presence of the increasing concentration of coagulating metathetic ions initially present (24): $c_p{}^*/c_s$ values increase correspondingly from the equivalent of 2 to 4 monolayers for c $M/2000$ sols to 20 to 50 monolayers for $M/200$ sols.

The variation of P values with c_s appears to be most marked with crystalline "slightly" soluble metal salts; some dissolution and reprecipitation may occur here with the $M/1000$ and $M/2000$ sols where the supersaturation is still less than tenfold (21).

II. Variation of $c_p{}^*/c_s$ and P Values with the Metal Salt Structure

The peptisation of insoluble metal salt sols by any particular peptisor may be significantly modified by the crystal structure of the sol micelle. We have determined

P values, etc. for series of insoluble salts of group I, II and IV metals with different anions; and some typical results are presented in table 2, for $M/1000$ sols.

Table 2

The Peptisation of Insoluble Metal Salt Sols ($N/1000$). Variation of P values, etc. with Salt Structure

Sol	c_p^*/c_s gm equiv. per gm equiv.	c_p^*/c_s gm equiv. per cm²	P
Peptisation by Citrate			
Copper chromate	0.10	$0.5 \cdot 10^{-8}$	48.0
Silver chromate	0.03	$0.3 \cdot 10^{-8}$	133.0
arsenate	0.05	—	100.0
phosphate	0.10	—	50.0
Calcium			
carbonate	0.25	—	12.0
phosphate	0.2	—	15.0
oxalate ($N/500$ sol)	0.2	$1.4 \cdot 10^{-8}$	10.0
Lead chromate	1.0	$3.2 \cdot 10^{-8}$	2.3
carbonate	0.5	—	7.0
phosphate	0.5	—	7.0
Peptisation by Glutamate			
Copper chromate	0.15	$0.75 \cdot 10^{-8}$	32.0
Silver chromate	0.2	$2.0 \cdot 10^{-8}$	20.0
arsenate	0.3	—	16.7
phosphate	0.3	—	16.7
Calcium			
carbonate	n.d.	—	—
phosphate	n.d.	—	—
oxalate ($N/500$)	n.d.	—	—
Lead chromate	5.0	$16.0 \cdot 10^{-8}$	0.5
carbonate	2.0	—	1.2
phosphate	3.0	—	0.8

Generally, at any sol concentration the P values for peptisation by a particular additive do not vary appreciably for series of colloidal copper or calcium salts, but in the case of crystalline materials the P values tend to vary with the composition of the peptised salt. We have not sufficient data, however, to draw definite conclusions on the effect of such properties as solubility, crystal lattice, etc. on the case of peptisation.

III. Variation of c_p^*/c_s and P values with the Structure of the Peptising Agent

The P and c_p^*/c_s values for the peptisation of sols of a particular metal salt are mainly determined by the structure (and degree of ionisation) of the peptising agent. We have studied this effect in greater detail.

Copper Salts

The sols of simple insoluble copper salts are peptised (at all p_Hs) by chelating organic anions. Similar P values and c_p^*/c_s ratios (0.10 to 0.15 gm equiv. per gm equiv.) are observed for e.g. $M/2000$ sols peptised by a variety of chelators; this is equivalent to 2 to 4 monolayers required to attain stability of $t > 24$ hours.

The peptising power of organic anions for insoluble copper complex salts is generally lower, and also depends on the structure of the peptisor. Some typical results are presented in table 3A; the pK values included, refer to the instability constants of the peptisor with the metal *cation* of the insoluble salt, in distilled water (24, 25).

Table 3A

The Peptisation of $M/800$ Copper Pyridine Thiocyanate Sols. Variation of P Values, etc. with Peptisor Structure

Peptisor	pK	c_p^*/c_s gm equiv. per gm equiv.	c_p^*/c_s gm equiv. per cm²	P
Oxalate	—	0.2	$0.05 \cdot 10^{-8}$	10.0
Malonate	5.8	0.3	0.08	6.7
Succinate	3.3	2.0	0.50	1.0
EDTAate	18.8	0.25	0.63	8.0
Phthalate	2.0	0.3	0.75	6.7
Lactate	2.3	0.25	$0.63 \cdot 10^{-8}$	8.0
Tartrate	3.2	0.06	0.02	33.0
Citrate	6.4	0.04	0.01	50.0
Gluconate	8.3	> 5.0	> 1.00	< 0.4
Salicylate	10.6	0.6	0.15	3.3
Glycinate	8.6	0.4	$0.10 \cdot 10^{-8}$	5.0
Aspartate	8.6	0.3	0.08	6.7
Glutamate	7.9	0.2	0.05	10.0

Silver Salts

The peptising power for insoluble silver salts (generally crystalline) also depends on the structure and p_H of the peptising agent. Some typical results are presented in table 3B.

Table 3B

The Peptisation of $M/2000$ Silver Chromate Sols. Variation of P Values, etc. with Peptisor Structure and p_H

Peptisor	pK	c_p^*/c_s gm equiv. per gm equiv.	c_p^*/c_s gm equiv. per gm equiv.	P
Oxalate	c 2	0.05	$0.5 \cdot 10^{-8}$	80.0
EDTAate	7.3	0.05	0.5	80.0
Phthalate	—	0.08	0.8	50.0
Lactate	—	0.1	$1.0 \cdot 10^{-8}$	40.0
Lactic acid	—	0.25	2.5	16.0
Tartrate	—	0.05	0.5	80.0
Tartaric acid	—	0.30	3.0	13.3
Citrate	—	0.03	0.3	133.0
Citric acid	—	0.30	3.0	13.3
Gluconate	—	0.05	0.5	80.0
Gluconic acid	—	0.40	4.0	10.0
Salicylate	—	0.1	1.0	40.0
Glycinate	3.5	0.05	$0.5 \cdot 10^{-8}$	80.0
Aspartate	4.1	0.25	2.5	16.0
Glutamate	4.3	0.2	2.0	20.0
Anthranilate	—	0.05	0.5	80.0

The equivalent of 5 to > 10 monolayers may be required to attain $t > 24$ hours in complex copper and silver salt systems.

Calcium (Magnesium, Strontium and Barium) Salts

The sols of the colloidal insoluble salts of group II metals are readily peptised by organic anions. Similar P values and c_p^*/c_s ratios (0.2 to 0.3 gm equiv. per gm equiv.) are observed for $M/2000$ sols peptised by a variety of anions.

In the case of such crystalline salts as calcium oxalate, the group II metal sulphates, etc., the peptising power varies with the structure of the peptising agent.

Some typical results are presented in table 4.

Table 4

The Peptisation of $M/1000$ Calcium Oxalate Sols. Variation of P Values, etc. with Peptisor Structure

Peptisor	pK	c_p^*/c_s gm equiv. per gm equiv.	c_p^*/c_s gm equiv. per cm²	P
Malonate	2.4	0.1	$0.7 \cdot 10^{-8}$	20.0
Succinate	1.8	0.3	2.0	6.7
EDTAate	10.7	0.2	1.3	10.0
Phthalate	1.8	0.6	4.0	3.3
Lactate	1.4	0.6	$4.0 \cdot 10^{-8}$	3.3
Tartrate	2.8	0.3	2.0	6.7
Citrate	6.4	0.2	1.3	10.0
Gluconate	1.7	2.0	13.0	1.0
Salicylate	—	>5.0	>40.0	<0.4

The equivalent of 5 to 20 monolayers may be required to attain $t > 24$ hours.

Lead Salts

The sols of insoluble lead salts are peptised by organic anions. Some typical results are presented in table 5.

Table 5

The Peptisation of $M/2000$ Lead Chromate Sols. Variation of P Values etc. with Peptisor Structure

Peptisor	pK	c_p/c_s gm equiv. per gm equiv.	c_p/c_s gm equiv. per cm²	P
EDTAate	17.0	0.6	$1.5 \cdot 10^{-8}$	3.9
Lactate	c 2	3.0	7.5	0.8
Tartrate	c 3	1.5	3.8	1.5
Citrate	c 3	1.0	2.5	2.3
Gluconate	c 3	>10.0	>25.0	<0.2
Olyginate	5.4	2.0	$5.0 \cdot 10^{-8}$	1.2
Aspartate	3.1	6.0	15.0	0.4
Glutamate	3.3	5.0	12.5	0.5

Insoluble lead salt sols require the equivalent of 20 to > 50 monolayers to attain stability of $t > 24$ hours.

Generally, for the sols of "crystalline" salts, the P values tend to follow the order of the stability constants of the metal cation complex with the organic chelating anion in distilled water. Peptising power, however, may also be enhanced by the presence of two or more adjacent "chelating" groups in the same molecule; citrates and tartrates in particular are very powerful peptisors for all the salts examined. On the other hand, the EDTAate anion, although a powerful chelator for cations in distilled water, is relatively a weaker peptising agent for many metal salt sols.

The Variation of c_p^*/c_s with P

We have noted that for the peptisation of any metal salt sol by a series of reagents, c_p^*/c_s ratios decrease with increase in P values.

Generally, the values of the function $P \cdot c_p^*/c_s$ tend to fall within the range 2.0 to 5.0;

$$\text{i.e. } c_p^*/c_s \simeq \frac{2}{P} \text{ to } \frac{5}{P}. \qquad [6]$$

Discussion

The Mechanism of Peptisation

We have proposed in a concurrent work (24) that enhanced stability of insoluble metal salts will result from increase in sol surface charge and *Stern* potential, by adsorption of suitable peptising anions. If chemisorption processes occur by some interaction between the peptisor molecule and the metal cations of the sol micelle surface, then the "peptising power" P, as defined above, should be determined by the stability of metal cation–organic anion interaction (24).

Generally, we have indeed observed that the peptisation of a particular sol by simple organic anions, as measured by P values, follows the order of stability of the corresponding metal cation–organic anion complex in distilled water. The chemisorption may of course be appreciably modified by steric effects, e.g. if the chelating groups on the peptisor molecule exactly fit the fixed arrangement of the metal cations on the salt crystal lattice. Further, since the chemisorption may require bonding through both polar groups, a second adsorbed monolayer of unchelated carboxyl, amino ions, etc. will be required (in all the systems studied, except those peptised by citrate ion), to supply the increased surface charge on the sol micelle. Hence P values, etc. may be modified by the ability of a peptisor to form double layers through *van der Waals* and other forces [cf. (23), Ch. 2, 3].

The factors that determine the "crystallinity" of the insoluble metal salt may also modify the chemisorption process.

Peptisation to attain higher stability

Earlier workers have compared the peptising power of different agents by their "gold numbers", "peptisation ratios", etc. (2, 3, 10, 15); i.e. by the concentration (c_p^*) of peptisor required to attain a standard stability, e.g. corresponding to $t = 24$ hours, in the presence of some constant coagulant concentration. We have shown (22) that the sol stability ($\log W$) increases with the peptisor concentration (c_p) according to the relation,

$$\sqrt{\frac{\log W_p}{\log W_{c_p=0}}} - 1 = \frac{P\, c_p/c_s}{1 + \frac{P}{A} c_p/c_s}, \qquad [7]$$

where $\log W = \log W_p$, $\log W_{c_p=0}$, w he $c_p = c_p$, 0 respectively.

Now if log W approaches some maximum value log W_{max} at very high c_p values.

$$\sqrt{\frac{\log W_{max}}{\log W_{cp=0}}} - 1 = A\,. \qquad [8]$$

For any c_p value,

$$\sqrt{\frac{\log W_p}{\log W_{max}}} \triangleq \frac{\sqrt{\frac{\log W_p}{\log W_{cp=0}}} - 1}{\sqrt{\frac{\log W_{max}}{\log W_{cp=0}}} - 1}$$

$$= \frac{\frac{P}{A}\, c_p/c_s}{1 + \frac{P}{A}\, c_p/c_s}\,. \qquad [9]$$

Then, if log W_p = log W_p* at t = 24 hours,

$$\sqrt{\frac{\log W_p^*}{\log W_{max}}} = \frac{\frac{P}{A}\, c_p^*/c_s}{1 + \frac{P}{A}\, c_p^*/c_s}\,. \qquad [10]$$

Now we have noted that generally the values of the function $P \cdot c_p^*/c_s$ lie within the range from 2 to 5: while the value of the constant A in the isotherm (equation [1]) is generally of the order of 2 to 3 (22); i. e. $\frac{P\, c_p^*/c_s}{A}$ has value of from c 1 to 2.

Then

$$\sqrt{\frac{\log W_p^*}{\log W_{max}}} = 0.5 \text{ to } 0.67;$$

and

$$\frac{\log W_p^*}{\log W_{max}} = 0.25 \text{ to } 0.44 \qquad [11]$$

Our experimental results would thus indicate that log W_p^* = 0.25 to 0.44 log W_{max}; i.e. a stability corresponding to t = 24 hours, is generally attained after the adsorption of one-quarter to one-half of the optimum (one to two monolayers) required for maximum stability.

The actual total amount of peptisor that must be added to the system of course, may vary from 2 to > 50 monolayers, depending on the strength of the chemisorption involved.

Acknowledgements

This work has been mainly carried out at King's College during the period 1951–1953.

Summary

This paper presents a study of the peptisation of insoluble salts of groups I, II and IV metals by organic anions, the factors that determine the "peptising power" and peptisation ratio for different peptisors have been investigated in detail.

The peptisation depends on sol concentration, p_H, and the nature of the metal salt anion, the structure of the peptising agent is the most important factor.

Peptisation generally occurs by weak chemisorption of the organic anion onto the surface of the sol particles through chelation with the cation of the metal salt, but steric effects may modify the stability of this "chelation".

Maximum peptisation and stability occurs after adsorption of one to two monolayers of the peptisor, but addition of the equivalent of 2 to > 50 monolayers may be required to attain this. 24 hours stability is attained after adsorption of one quarter to one half that amount required to give maximum stability.

Zusammenfassung

Die Arbeit bringt eine Studie über die Peptisation unlöslicher Salze der Metalle aus Gruppe I, II und IV durch organische Anionen, über die Faktoren, die die peptisierende Wirkung bestimmen. Das Peptisationsverhältnis wird für verschiedene Peptisatoren im einzelnen bestimmt.

Die Peptisation hängt von der Solkonzentration, dem p_H-Wert und der Natur des Metallsalzes-Anion ab. Die Struktur des peptisierenden Agens ist der wichtigste Faktor.

Peptisation erfolgt im allgemeinen durch schwache Chemisorption der organischen Anionen an die Oberfläche der Solpartikel. Durch Chelatbildung mit dem Kation der Metallsalze. Sterische Effekte können jedoch die Stabilität der Chelatbindungen modifizieren. Maximale Peptisation und Stabilität erfolgt nach Adsorption von 1 oder 2 Monoschichten des Peptisators, doch ist die Zufügung eines Äquivalentes von 2 bis mehr als 50 Monoschichten gegebenenfalls erforderlich, um dies zu erreichen. 24 Std. Stabilität wird nach Adsorption von einem Viertel bis zu einer Hälfte des Betrages erreicht, der erforderlich ist, maximale Stabilität zu geben.

References

1) *Dumanski, A. V.*, J. Russ. Phys. Chem. **62**, 747 (1930).
2) *Hazel, J. F.*, J. Phys. Chem. **46**, 516 (1942).
3) *Pauli W.*, Kolloid-Z. **82**, 43 (1938).
4) *Abkin, G. L.*, C. A. **40**, p. 2058 (1945).
5) *Davis, P.*, Trans. Faraday Soc. **57**, 1390 (1957).
6) *Du Valle, J. E.*, J. Phys. Chem. **61**, 1216 (1957).
7) *Bustra, E. M.*, C. R. **230**, 570 (1950).
8) *Van Olphen, P.*, Rec. trav. chim. **69**, 1313 (1950).
9) *Beaver, A. H.* and *B. L. Lamm*, Soil Sci. Soc., Am. Proc. **17**, 22 (1953).
10) *Matsumura, T.*, C. A. **50**, p. 12598f. (1955).
11) *Nathanson, E. M.*, C. A. **46**, p. 20c (1951).
12) *Evva, F.*, Kolloid-Z. **133**, 79 (1953).
13) *Heller, W.* and *Th. L. Pugh*, J. Chem. Phys. **22**, 1778 (1954).
14) *Kling, W.*, Kolloid-Z. **127**, 19 (1952).
15) *Meguro, K.*, J. Chm. Soc., Japan **76**, 642 (1955).
16) *Strange, H. W.* and *J. F. Hazel*, J. Phys. Chem. **61**, 1281 (1957).
17) *Roe, F. A. H.*, Can. J. Res. **7**, 212 (1946).
18) *Taboury, F.* and *J. Salvioren*, Bull. soc. chim. **11**, 43 (1944).
19) *Chatterjee, A. C.* and *M. C. Rastoji*, Z. anorg. Chem. **275**, 98 (1954).
20) *Corbet, S.* and *F. Hamdiken*, J. chim. phys. **51**, 18 (1954).
21) *Packter, A.*, Thesis (London University), 1953.
22) *Packter, A.*, Kolloid-Z. **170**, 47 (1960).
23) *Gregg, S. J.*, The Surface Chemistry of Solids (London 1951). Chapman & Hall Ltd. (London).
24) *Bjerrum, J.* et al., Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part I. (Chem. Soc. 1957).
25) *Packter, A.*, Unpublished (1953).

From the Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas (U.S.A)

Studies on the Hydrothermal Changes of the Solutions of the Salts of Thorium and Uranium by Means of Visual Autoclaving

*By Tominosuke Katsurai**)

With 2 figures and 2 tables

(Received August 20, 1959)

It was for the purpose of advancing our knowledge about the mechanism of the changes which take place during the course of autoclaving that the technique of direct observation of the autoclaving process was worked out (1, 2, 3). The technique was developed step by step utilizing the results of experiments, and it has now become possible to observe directly the changes such as the formation of turbidity, process of coagulation, thermochromism, etc. which take place above 100° C[1]). It seems of interest to apply the technique to the problems which have hitherto not been studied. Preliminary experiment by means of *blind autoclaving* shows that the hydrothermal behaviors of the salts of thorium and uranium are entirely different (4). In order to get advanced information on hydrothermal changes, the difference of the behaviors was chosen as a research item to be studied by means of *visual autoclaving*.

Experimental

A diagrammatic sketch of the essential part of the apparatus is given below (fig. 1). The apparatus consists of a circular support made of brass for the sealed tubes containing samples and a burner of circular disk form. The sealed tubes are heated by means of the burner from below. In contrast to the previous experiment (3), the relative motion between the support and the burner is reversed. The support is fixed, and the burner is made to rotate slowly in order to attain uniform heating (r.p.m. = 4). This arrangement makes the observation of the changes in the sealed tubes easier[2]). The 6 seats situated in equivalent position in the support are used for the samples and the test tube which hold the thermometer. The test tube contains silicone of high boiling point. The thermometer is dipped into the silicone, and the height of the column of silicone is made to be equal to that of sample. By this arrangement the samples and the thermometer are heated under the same conditions, thus making the determination of temperature reliable. The safety device protecting the observer against the explosion of sealed tube and the procedure of experiment are essentially the same as reported previously. Throughout the experiments the samples were heated up to 200° C in half an hour and were kept 1 hour at the temperature and the resulting changes were observed. The results of experiments are given in each case.

Thorium chloride. Eight solutions of $ThCl_4$ having concentrations varying from 0.001 M to 1 M were studied. All the solutions are

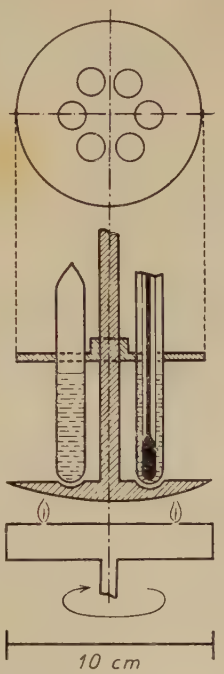


Fig. 1. Vide Text

stable up to 100° C, but they hydrolyze above 100° C when their concentrations lie within a certain range. The progress of hydrolysis is observed by means of turbidity. The solution remains completely clear until a certain temperature is reached at which turbidity appears. The temperature can easily be determined subjecting the solution to illumination from sideways, keeping background dark,

*) Research collaborator at the University of Arkansas (on leave of absence from the Pilot Laboratory, Hiratsuka-Kanagawa, Japan).

[1]) For the sake of convenience, we would like to call the autoclaving commonly carried out by means of metallic autoclave *blind autoclaving* and the direct observation of autoclaving process *visual autoclaving*.

[2]) This idea was suggested by Dr. *Isao Kumabe*.

and observing the *Tyndall* light. By plotting the temperature of turbidity formation against concentration a curve is obtained (fig. 2, a). The area above the curve represents the zone in which the solution hydrolyzes, and that under the curve the zone in which the solution remains unchanged. The solution is stable when the concentration is high or very low, viz. a solution which has a concentration greater than 1 M or smaller than 0,0025 M, remains unchanged at 200° C.

The p_H of the solution before autoclaving was determined electrometrically. It increases with dilution, changing from 1.8 for 1 M to 3.5 for 0.001 M solution. The p_H of the solution in which turbidity occurred was also

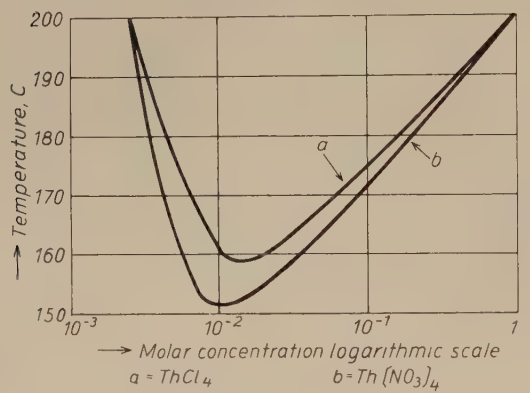


Fig. 2. Vide Text

determined. As the quantity of the sample was small, the electrometric determination was difficult, and the p_H was determined by means of test paper. The results are not very accurate. However, the values are always smaller than those of the solutions before autoclaving. The hydrolysis always give rise to a decrease of p_H.

The influence of common ion upon hydrolysis was studied by subjecting the mixture consisting of $ThCl_4$ and NaCl to visual autoclaving. The concentration of $ThCl_4$ was so chosen that it lies in the zone of precipitation. The results are as follows.

We see that the presence of common ion acts to retard the hydrolysis to some extent, viz. to elevate the temperature of turbidity formation.

Table 1

Composition of mixture	Remarks
0.025 *M* in $ThCl_4$ and in NaCl	Turbidity appears at 162° C
0.025 *M* in $ThCl_4$ and 0.25 *M* in NaCl	Turbidity appears at 167° C, the resulting suspension coagulates rapidly.

Thorium nitrate. The experiment was carried out similarly as in the case of chloride in the concentration range from 0.001 M (p_H = 3.6) to 1 M (p_H = 1.2). The results are more or less the same as in the case of chloride (fig. 2, b). The zone of precipitation lies in the same concentration range, the temperature of turbidity formation being slightly lower.

The common ion effect was studied similarly as in the case of chloride. KNO_3 was chosen as the salt having the common ion. The hydrolysis is slightly retarded also in this case, viz. the temperature of turbidity formation becomes a little higher in the presence of KNO_3.

Uranyl chloride. In contrast to thorium salts this salt is very stable against autoclaving. The 4 solutions of UO_2Cl_2 having the concentrations, 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M and 1 M remain intact at 200° C. No turbidity is formed, but thermochromism is observed. For the observation of thermochromism, 0.25 to 1 Molar solutions are appropriate. The solution which is yellow at room temperature turns canary yellow at 200° C. The color change appears gradually above 130° C and is noticeable at 200° C. The change is reversible with respect to temperature. No common ion effect is observed in the thermochromism. This can be demonstrated by the following experiment. The behaviors of the 3 solutions, 1. UO_2Cl_2 (0.25 M), 2. mixture UO_2Cl_2 + NaCl (0.25 M each), 3. mixture UO_2Cl_2 + KCl (0.25 M each), with respect to thermochromism are the same, no noticeable difference being found between them.

Uranyl nitrate. Similar experiments were carried out as in the case of chloride. It was observed that the solution of $UO_2(NO_3)_2$ is also very stable, but shows no thermochromism.

Autoclaving of the mixtures of the salts of uranium and thorium. So far it has been confirmed that the behaviors of the salts of thorium and uranium are entirely opposite against autoclaving, viz. the former hydrolyze to a great extent while the latter remain undecomposed. Now the question arises: What will happen if the mixture of these salts is subjected to autoclaving? Will each salt behave independently of each other, or will there be noticeable mutual interaction? In order to decide the question, various mixtures of the salts were subjected to autoclaving. For the sake of illustration, examples of the experiments are given below. It seems as if the induced precipitation of uranium

takes place in the presence of thorium. However, no uranium is detected in the precipitates by means of the test with H_2O_2. This indicates no noticeable interaction.

Table 2

Composition of mixture	p_H	Temperature of turbidity formation, °C	Remarks
0.1 *M* in $ThCl_4$ and in UO_2Cl_2	2.6	170	Compact brown precipitate is formed, the upper layer being yellow suspension
0.1 *M* in $ThCl_4$ and in $UO_2(NO_3)_2$	2.5	174	Coagulation proceeds rapidly after the appearance of turbidity. After cooling separated into two layers, compact yellow precipitate and clear yellow upper liquid
0.1 *M* in $Th(NO_3)_4$ and in UO_2Cl_2	2.3	204	
0.1 *M* in $Th(NO_3)_4$ and in $UO_2(NO_3)_2$	2.3	170	After cooling separated into compact yellow precipitate and clear upper liquid

Discussion

The visual autoclaving of the salts of thorium reveals the fact that there is a concentration range in which turbidity formation takes place as the result of the temperature rise. We have herewith the question if such phenomenon could also be found in the other salts. For the sake of comparison, two salts 1. $FeCl_3$ and 2. $AlCl_3$ were subjected to investigation. $FeCl_3$ was chosen as a compound which easily hydrolyzes, and $AlCl_3$ as a compound which is stable below 100° C but hydrolyzes noticeably above 100° C.

1. $FeCl_3$. The 4 solutions having the concentrations 0.001 M ($p_H = 3.1$), 0.01 M, 0.1 M and 1 M ($p_H = 1.0$) were subjected to the autoclaving 1 hour at 200° C. The results: the 0.001 M solution remains unchanged. The 0.01 M solution turns out to be a brick red suspension. The 0.1 M solution turns into two layers, a compact dark red precipitate and a light yellow upper liquid. The 1 M solution also turns into two layers, a compact brownish red precipitate and a yellow upper liquid, the sedimentation volume of the precipitate being smaller than that of 0.1 M solution. Here we see also the case in which the very dilute is stable and no turbidity formation occurs.

2. $AlCl_3$. The experiment was carried out similarly as in $FeCl_3$. The results: in the 0.001 M solution ($p_H = 4.2$) no precipitate is formed. In the 0.01 M solution a slight precipitation occurs and flickering particles are seen on shaking. In the 0.1 M solution noticeable precipitation takes place. The 1 M solution ($p_H = 2.0$) remains intact. Here we have also the case in which precipitation takes place in a certain range of concentration. All these results suggest that for the salts which hydrolyze, the study of the optimum concentration range for turbidity formation will be of great interest.

So far only a few examples are known for the thermochromism of electrolyte solution, a typical one being $CoCl_2$ (3). The cause of thermochromism is attributed to the cation. Uranyl chloride presents the first case in which the cation UO_2^{++} of complex structure plays a principal role in thermochromism. It should be added that in the case of $CoCl_2$, thermochromism is remarkably enhanced by the presence of electrolyte such as NaCl or KCl having common ion, while no noticeable common ion effect takes place in the case of UO_2Cl_2. The present results are still very preliminary, but further quantitative studies might supply useful data for the elucidation of the structure of electrolyte solution.

Acknowledgements

This work was supported by the United States Atomic Energy Commission.

Summary

An improved apparatus was constructed for the direct observation of the changes which take place in the solution above 100° C. By means of this apparatus the behaviors of the solutions of the salts of thorium and uranium were studied up to 200° C. When the concentrations lie within a certain range, turbidity appears above 100° C in the solutions of thorium chloride and nitrate as a consequence of hydrolysis. The results are expressed by means of a curve, concentration vs. temperature of turbidity formation. Similar curves are obtained for the chloride and nitrate. The necessity is suggested, for the salts which hydrolyze, to study the concentration range in which turbidity formation takes place.

The solutions of uranyl chloride and nitrate are very stable, and they show no decomposition up to 200° C. Thermochromism, which is attributed to the action of UO_2^{++}, is observed in the solution of uranyl chloride.

No induced precipitation of uranium takes place when the mixtures consisting of the salts of thorium and uranium are autoclaved at 200° C.

Zusammenfassung

Für die direkte Beobachtung der in der Lösung bei über 100° C stattfindenden Veränderungen wurde ein verbesserter Apparat konstruiert. Mit diesem wurden die Veränderungen der Salzlösungen von Thorium und Uran bis zu 200° C studiert.

Die durch die Hydrolyse bei über 100° C verursachte Trübung findet in den Lösungen von Thoriumchlorid und Thoriumnitrat statt, falls die Konzentrationen der Lösungen in einem bestimmten Bereich liegen. Die Resul-

tate sind als Kurven, Konzentration vs. Temperatur des Auftretens der Trübung ausgedrückt. Die Kurven sind für Chlorid und Nitrat ähnlich. Für die hydrolysierenden Salze wurde auf die Notwendigkeit hingewiesen, den Konzentrationsbereich zu studieren, in welchem Trübung stattfindet.

Die Lösungen von Uranylchlorid und Uranylnitrat sind sehr stabil. Keine Zersetzung findet bei 200° C statt. Thermochromie wurde in der Lösung von Uranylchlorid beobachtet. Diese Erscheinung ist der Wirkung von UO_2^{++} zuzuschreiben.

Keine gegenseitige Ausfällung findet statt, wenn die aus den Salzen von Thorium und Uran bestehenden Mischungen bei 200° C autoklaviert werden.

References

1) *Katsurai, T., T. Okubo* and *H. Mikawa*, Kolloid-Z. **154**, 56 (1957).
2) *Katsurai, T.* and *M. Tanaka*, Ibid. **158**, 58 (1958).
3) *Katsurai, T.* and *K. Sone*, Ibid. **163**, 70 (1959).
4) *Katsurai, T.* and *A. Kitahara*, Ibid. **148**, 155 (1956).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L.,* ***Georg-Voigt-Str. 1⁰.***

Herausgeber und Verlag

Aus dem Centraal Laboratorium T. N. O., Delft (Holland)

Scharen wellenförmiger Bruchlinien bei Polymethacrylsäuremethylester

Von J. Leeuwerik

Mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1959)

In dem morphologischen Bild von Bruchflächen vieler Stoffe werden bekanntlich Bruchfiguren angetroffen wie etwa Bruchursprünge, Radialspuren, Bruchhyperbeln und Wallnerlinien. Das Entstehen dieser verschiedenen Figuren wurde 1950 von *Smekal* (1) gedeutet. Mehrere Untersucher konnten die Erscheinungen und ihre Erklärung bestätigen (2, 3, 4). Der Kunststoff Polymethacrylsäuremethylester (Plexiglas, Perspex) eignet sich besonders gut als Modellmaterial: das Bruchbild zeigt vielfältige Bruchhyperbeln, natürliche Wallnerlinien kommen ebenfalls vor (5), und künstliche Wallnerlinien können durch Bestrahlung mittels Ultraschall während des Bruchversuches nahezu beliebig hervorgebracht werden (6).

Abb. 1a. Ausschnitt aus dem Übergangsgebiet und dem Hyperbelfeld der Biegebruchfläche eines Stabes aus Polymethacrylsäuremethylester. Hauptrichtung der Bruchausbreitung von unten nach oben. Scharen feine parallele Streifen. Keine Wallnerlinien. Mikr. Leitz Ortholux, Phasenkontrast, Durchlicht, Obj. 10×

Auf Biegebruchflächen von Polymethacrylsäuremethylester haben wir andersartige Bruchfiguren gefunden, die aus den bisher veröffentlichten Bruchbildern noch nicht bekannt waren: Im sogenannten Übergangsgebiet, zwischen glatter und rauher Bruchzone, treten mehrere Scharen feiner paralleler Streifen auf, und zwar in zwei verschiedenen Richtungen (Abb. 1). Diese wellig profilierten Streifen sind im Gegensatz zu den bekannten Wallnerlinien, die einzeln oder jedenfalls aperiodisch vorkommen, periodisch in Scharen dicht nebeneinander angeordnet. Die welligen Streifen werden in großen Zahlen in Scharen angetroffen. Die Wellenbreite ist etwa 10 μ. Die beiden Richtungen der Scharen weichen etwa 65° von der Bruchausbreitungsrichtung ab. Auf Zugbruchflächen wurden diese neuen Bruchfiguren nicht beobachtet.

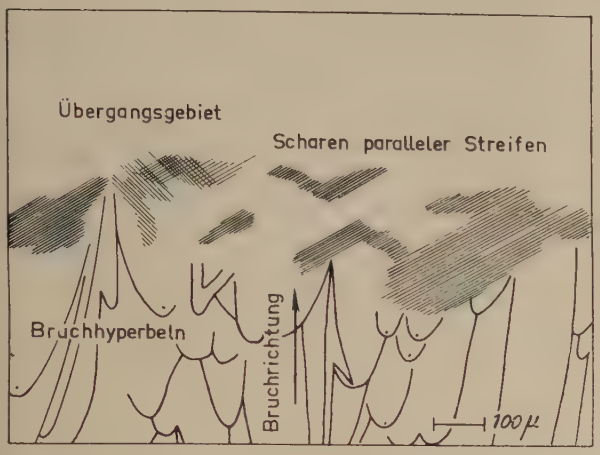


Abb. 1b. Skizze der neuen Bruchfiguren aus Abb. 1a.

Den wellig profilierten Formen gemäß möchte man die Linien als periodische Wallnerlinien deuten, die etwa durch Überschneidung der Bruchfront mit einem Wellenpaket oder einer stehenden Welle entstehen könnten. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Verlauf der Geraden nicht von Bruchhyperbeln gestört wird. Das ist der Grund, daß wir diese Geraden nicht mit Wallnerlinien identifizierten.

Schrifttum

1) *Smekal, A.*, Glastechn. Ber. **23**, 57 (1950). Österr. Ing. Archiv **7**, 49 (1953).
2) *Kies, J. A., A. M. Sullivan* and *G. R. Irwin*, J. Appl. Phys. **21**, 716 (1950).
3) *Regel, V. R.*, J. Techn. Phys., U.S.S.R. **21**, 287 (1951).
4) *George, W.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 1328 (1952).
5) *Leeuwerik, J.* und *F. Schwarzl*, Plastica **8**, 474 (1955).
6) *Kerkhof, F.*, Naturwissenschaften **40**, 478 (1953); Glastechn. Ber. **29**, 459 (1956); **31**, 377 (1958).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut (Darmstadt)

Elektronenspinresonanzspektren von bestrahlten Polymeren

Von H. Fischer, K.-H. Hellwege und U. Johnsen

Mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 19. Februar 1960)

Es wurden Untersuchungen an Polystyrol und Poly-α-Methylstyrol durchgeführt. Die als Pulver vorliegenden Kunststoffe wurden dem Primärstrahl einer mit 35 kV betriebenen Röntgenröhre ausgesetzt, anschließend wurden die Elektronenresonanzspektren der gebildeten langlebigen Radikale bei 9,5 GHz gemessen. Die Bestrahlungsdosen lagen zwischen $5 \cdot 10^5$ und 10^7 rad. Alle Bestrahlungen und Messungen erfolgten unter Vakuum und bei Zimmertemperatur. Die gebildeten Radikale sind über Monate stabil, wenn man die Proben unter Vakuum aufbewahrt.

Bei Polystyrol III und anderen handelsüblichen Polystyrol-Proben wurde ein Resonanzspektrum gefunden, dessen erste Ableitung Abb. 1a zeigt. Das Spektrum besteht aus einem zentralen Teil mit geringen Andeutungen von Feinstruktur und zwei schwächeren Seitengruppen, die je drei Linien umfassen. Die Breite des Spektrums beträgt 140 Oe, die Ausdehnung des Mittelteils 60 Oe, die Aufspaltung innerhalb der Seitengruppen 6 Oe. Der g-Faktor ist $g = 2{,}0030 \pm 0{,}0003$. Der zentrale Teil stimmt in Form und Breite mit dem von *Schneider* (1) und *Abraham* u. a. (2) angegebenen Spektrum für bestrahltes Polystyrol überein. Schwache Seitengruppen wurden auch von *Cvetkov* u. a. (3) bei einer Messung bei — 25° C gefunden. Bei isotaktischem Polystyrol der BASF, Ludwigshafen/Rhein ergab sich das gleiche Spektrum. Das beschriebene Spektrum verschwindet bei Luftzutritt, ohne seine Form zu ändern.

Die erste Ableitung des Elektronenresonanzspektrums von bestrahltem Poly-α-Methylstyrol, das durch Polymerisation von α-Methylstyrol der BASF hergestellt wurde, zeigt Abb. 1b. Man beobachtet mit Sicher-

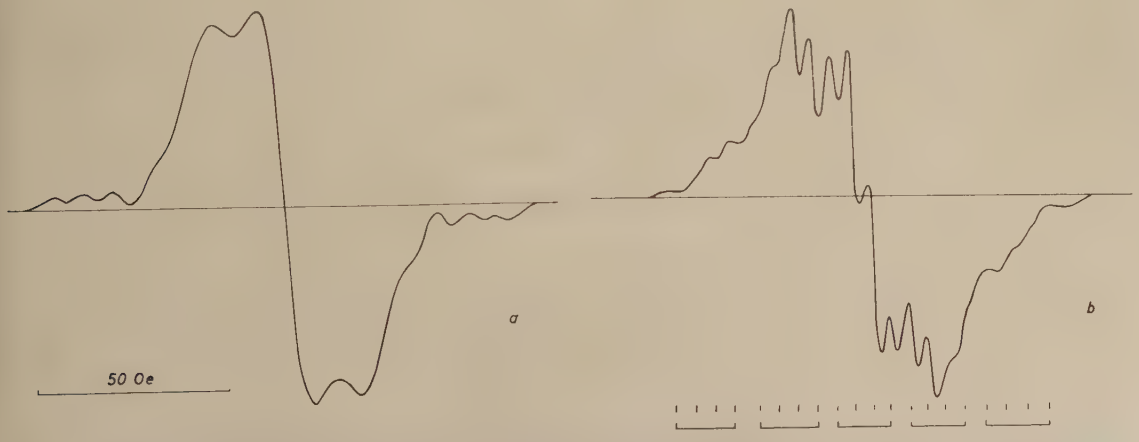
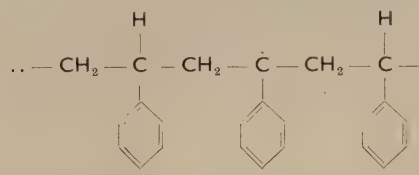


Abb. 1. Erste Ableitung des Elektronenresonanzspektrums von bestrahltem Polystyrol (a) und bestrahltem Poly-α-Methylstyrol (b)

heit eine gerade Anzahl von Linien, vermutlich 20, die sich teilweise überlappen und etwa äquidistant liegen*). Die Breite des Spektrums beträgt 120 Oe, der Abstand zweier Linien 6 Oe und die Breite der Einzellinien ebenfalls etwa 6 Oe. Der g-Faktor hat den Wert $g = 2{,}0022 \pm 0{,}0003$. Bei Luftzutritt verschwindet auch dieses Spektrum, ohne seine Form zu ändern.

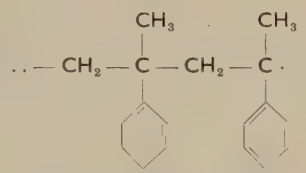
Bei der Erklärung der Spektren nehmen wir an, daß die bei Zimmertemperatur langlebigen Radikale resonanzstabilisiert sind, daß also das unpaarige Elektron mit den π-Elektronen des Rings in Austauschwechselwirkung treten kann. Die Symmetrie der Spektren schließt das Vorliegen jeweils mehrerer Radikale aus. Die Vielzahl der Linien muß also durch eine Hyperfeinstruktur erklärt werden, wie sie z. B. bei *Ingram* (4) beschrieben ist.

Bei Polystyrol wird als beobachtetes Radikal

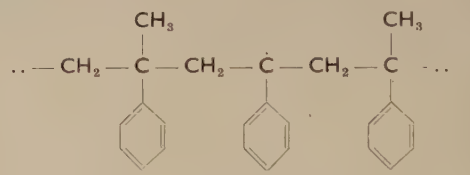


angenommen (2), in Übereinstimmung mit der von *Charlesby* (5) gefundenen geringen Ausbeute an Kettenbruch. Die jetzt beobachtete größere Breite des Spektrums deutet auf eine Kopplung des Elektronenspins mit den Kernspins aller Wasserstoffatome der dem Radikalkohlenstoffatom benachbarten CH_2-Gruppen und des Rings hin, doch läßt die geringe Auflösung eine genaue Analyse noch nicht zu.

Bei bestrahltem Poly-α-Methylstyrol schlagen wir das Radikal



vor, in Übereinstimmung mit dem Befund von *Lawton* u. a. (6), daß vorzugsweise Kettenbruch eintritt. Wir betrachten das Spektrum als Überlagerung von 5 Liniengruppen, die je 4 Linien umfassen. Die Aufspaltung in 5 Gruppen kommt zustande wie die 5 Hauptlinien bei Polymethylmethacrylat (7, 8) durch Hyperkonjugationswechselwirkung des Elektronenspins mit den Kernspins von 4 Wasserstoffatomen der CH_3- und CH_2-Gruppe. Die Einteilung innerhalb der Gruppen in jeweils 4 Linien wird bewirkt durch Konfigurationswechselwirkung mit den Kernspins der als gleichwertig zu betrachtenden Ortho- und Parawasserstoffatome des Rings. Es wird angenommen, daß die Aufspaltung durch die Spins der Metawasserstoffatome kleiner als die Linienbreite ist. Diese Annahmen werden gestützt durch die Ergebnisse von *Weissman* (9), *Brovetto* und *Ferroni* (10) und *Reitz* (11) für die Spindichten in Triphenylmethyl. Das Elektronenresonanzspektrum von bestrahltem Poly-α-Methylstyrol unterscheidet sich in Form und g-Faktor von dem Spektrum bestrahlten Polystyrols. Dies spricht gegen die Möglichkeit, daß das beobachtete Radikal die ebenfalls resonanzstabilisierte Struktur



hat.

*) Sehr schwache, außen liegende weitere Komponenten, die im Rauschen untergehen, lassen sich natürlich nicht ganz ausschließen.

Schrifttum

1) *Schneider, E. E.*, Disc. Farad. Soc. **19**, 158 (1955).
2) *Abraham, R. J.* u. *D. H. Whiffen*, Trans. Farad. Soc. **54**, 429 (1958).
3) *Cvetkov, Y. D., Y. N. Molin* u. *V. V. Voevodskij*, Makromol. Verb. (russ.) **12**, 1805 (1959).
4) *Ingram, D. J. E.*, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance (London 1958).
5) *Charlesby, A.*, J. Polymer Sci. **11**, 513 (1953).
6) *Lawton, E. J., A. M. Bueche* u. *J. S. Balwit*, Nature **172**, 76 (1953).
7) *Abraham, R. J., H. W. Melville* u. *D. W. Ovenall*; *D. H. Whiffen*, Trans. Farad. Soc. **54**, 1133 (1958).
8) *Ingram, D. J. E., M. C. R. Symons* u. *M. G. Townsend*, Trans. Farad. Soc. **54**, 409 (1958).
9) *Adam, F. C.* u. *S. I. Weissman*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2057 (1958).
10) *Brovetto, P.*, u. *S. Ferroni*; Il Nuovo Cimento **5**, 142 (1957).
11) *Reitz, D. C.*, J. Chem. Phys. **30**, 1364 (1959).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Assoziation der Aluminiumtriseifen in Benzol

Von Georg Rudakoff

Mit 1 Abbildung in 2 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 10. März 1960)

Die Darstellung der Aluminiumtriseifen hat noch bis vor kurzem große Schwierigkeiten bereitet. Erst im Jahre 1955 gelang es *Mehrotra* (1), diese in reiner Form zu fassen und zu analysieren. Aluminiumtrilaurat, -myristat, -palmitat und -stearat sind weiße bis gelbliche feste Verbindungen, die sich gut in trocknen unpolaren Lösungsmitteln lösen. Die gute Löslichkeit in Benzol ist für ebullioskopische und kryoskopische Untersuchungen dieser Stoffe sehr förderlich. Die benzolischen Lösungen sind klar, leicht beweglich und relativ stabil, solange der Zutritt von Wasser oder Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen ist. Läßt man sie jedoch einige Zeit offen an Luft stehen, so werden die Lösungen immer viskoser und gehen schließlich in steife Gele über. Für die Gelbildung muß vor allem die durch teilweise Hydrolyse entstehende Aluminiummonohydroxydiseife verantwortlich gemacht werden.

Die hier beschriebenen Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der differential-ebullioskopischen (zur Ausschaltung von Luftdruckschwankungen wäh-

rend der Messung) Methode in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Das Benzol wurde in der Umlaufapparatur nach *Schupp* und *Mecke* (2) extrem getrocknet. Die Messungen im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 Mol/Liter zeigen eindeutig, daß Aluminiumsalze der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure beim Siedepunkt des Benzols unter ausschließlicher Bildung von Doppelmolekülen assoziieren. Es besteht hier wie im Falle der Karbonsäuren, wo die Dimerisation unter Ausbildung von Wasserstoffbindungen verläuft, ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen dimeren und monomeren Gebilden. Die Assoziationskonstanten liegen in der Größenordnung von $3 \cdot 10^2$ [Mol/Liter]$^{-1}$ und sind somit mit denen von Karbonsäuren in Cyclohexan vergleichbar.

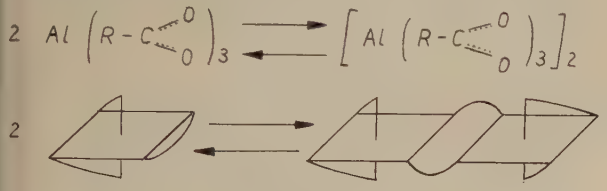


Abb. 1. Vgl. Text

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen von *Lecomte* (3) an karbonsauren Salzen haben ergeben, daß die Karboxylatstruktur gleichwertige C—O-Bindungen besitzt und die negative Ladung nicht allein einem Sauerstoffatom zugeordnet werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann man für die Struktur der dimeren Aluminiumtriseifen schreiben:

Diese Formulierung steht mit der bevorzugten Sechszähligkeit des Aluminiumatoms in Komplexverbindungen im Einklang und erklärt auch die ausgesprochen gute Löslichkeit dieser Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln.

Unter den gleichen Bedingungen wurden ebullioskopische Messungen mit Aluminiumsopropylat durchgeführt. Dabei ergab sich eindeutig das vierfache Molekulargewicht, d. h. die Assoziation verläuft hier unter Bildung von Tetrameren. Dieses unterschiedliche Assoziationsverhalten kann unter Umständen mit der sterischen Hinderung der großen Säurereste im Molekül der Aluminiumtriseife erklärt werden. Auch die schwierige Verknüpfung des dritten Säurerestes mit dem Aluminiumatom und die offensichtlich damit verbundenen anfänglichen Mißerfolge verschiedener Autoren bei der Darstellung der Aluminiumtriseifen können darauf zurückgeführt werden.

Schrifttum

1) *Mehrotra* u. *Pande*, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 60 (1956). – *Mehrotra*, Nature **172**, 74 (1953).
2) *Schupp* u. *Mecke*, Z. Elektrochem. **52**, 54 (1948).
3) *Duval*, *Lecomte* u. *Douvillé*, Ann. phys. **17**, 5 (1942).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut (Darmstadt)

Ein Röntgenabsorptionsphänomen an Baumwolle

Von H. Ruck

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 10. März 1960)

Röntgenstrahlen werden, wie Licht, beim Durchgang durch Materie hauptsächlich[1]) auf zwei Arten geschwächt: einmal durch die sogenannte wahre Absorption, die durch Umwandlung der Strahlung in andere Energieformen verursacht wird, und zum anderen durch jene Streuung unter sehr kleinen Winkeln[1]), die ausschließlich eine Funktion der kolloiddispersen Zerteilung des Präparates ist. Letztere kann zur angenäherten Ermittlung des Partikeldurchmessers und der spezifischen Oberfläche herangezogen werden. Da die Schwächung durch Teilchenstreuung größenordnungsmäßig mit dem Anteil der wahren Absorption vergleichbar ist (1), können Stoffe gleicher chemischer Bruttoformel in ihrem Massenschwächungskoeffizienten $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ durchaus voneinander abweichen, wenn sie sich in ihrer Kolloidstruktur unterscheiden.

Zur Ermittlung der Oberfläche eines Präparates bestimmt man zunächst experimentell den Massenschwächungskoeffizienten $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$, der sich aus dem Koeffizienten der wahren Absorption $\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)$ und dem für die Partikelstreuung charakteristischen $\left(\frac{\sigma\alpha}{\varrho}\right)$ zusammensetzt[1]). Da der Wert für $\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)$ auch auf anderem Wege erschlossen werden kann (z. B. durch Messungen an weitgehend homogenen Stoffen, im Idealfall Einkristallen), erhält man durch einfache Differenz den Streukoeffizienten $\left(\frac{\sigma\alpha}{\varrho}\right)$. Letzterer wird bei Verwendung von Röntgenstrahlen richtiger als Kleinwinkelzusatzabsorptionskoeffizient bezeichnet und ergibt nach einer Formel von *Warren* (2) für kugelförmige Teilchen sofort den Partikelradius und damit auch die Oberfläche des Systems.

Eine an anderer Stelle beschriebene Zählrohranordnung (3) ermöglichte es nun, den Koeffizienten der Kleinwinkelstreuung bei einigen Baumwoll-Linters-Präparaten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 5\%$ oder besser zu ermitteln. Ein erstes Ergebnis dieser Untersuchungen soll hier mitgeteilt werden.

Wie die Tabelle zeigt, ergaben sich einmal für unbehandelte, zum anderen aber für zunächst in einer Methanol-Benzol-Mischung gekochte, aus Aceton getrocknete und sodann gebeuchte Cotton Linters sehr verschiedene Massenschwächungskoeffizienten. Nach Abzug von $\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)$, wofür man bei Kupferstrahlung im Fall der Zellulose einen Wert um 6,2 [cm^2/g] annehmen kann (4), folgten für $\left(\frac{\sigma\alpha}{\varrho}\right)$ Zahlenwerte, die stark voneinander abwichen. Da der fibrilläre Charakter des Materials feststeht, erhält man nach *Warren* (2), dessen Formel allerdings für globuläre Partikel wie z. B. Ruß entwickelt wurde und daher hier nur näherungsweise und vorbehaltlich gilt, sofort die zugehörigen Fibrillen-

[1]) Die normale Weitwinkelstreuung wird wegen ihrer Geringfügigkeit hier vernachlässigt.

Tabelle 1

Präparat	$\frac{\mu}{\varrho}\left[\frac{cm^2}{g}\right]$	$\frac{\tau}{\varrho}\left[\frac{cm^2}{g}\right]$	$\frac{\sigma\alpha}{\varrho}\left[\frac{cm^2}{g}\right]$	$\varrho_{He}\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	d [Å]
Cotton Linters, unbehandelt	$10{,}3 \pm 0{,}1$	6,2	$4{,}1 \pm 0{,}1$	1,58	203 Å
Cotton Linters, gebeucht	$7{,}9 \pm 0{,}1$	6,2	$1{,}7 \pm 0{,}1$	1,58	84 Å

durchmesser d. Für der Dichte ϱ_{He} bevorzugten wir dabei das Resultat der Heliummethode (5), so daß mit $\lambda = 1{,}54$ Å der Durchmesser

$$d = 2\left(\frac{\sigma\alpha}{\varrho}\right)\Big/0{,}0256 \cdot \varrho_{He}$$

(2) wird. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Das Resultat kann wegen des zu vernachlässigenden Substanzverlusts bei der Beuchung zunächst nur so gedeutet werden, daß ein gegebener Fibrillenstrang in mehrere, dünnere Grundfibrillen auseinanderfällt. Dieser Vorgang wäre an sich unverständlich, wenn nicht *Frey-Wyssling* für die native Zellulose ein Modell erarbeitet hätte (6), in dem je vier Elementarfibrillen, die einschließlich einer parakristallinen Randschicht einen Querschnitt von ca. 45 · 100 Å besitzen, jeweils zu einem Mikrofibrillenstrang von etwa 90 · 200 Å zusammentreten. In der weitgehenden Übereinstimmung der *Frey-Wyssling*schen Breitenangaben mit den hier ermittelten Fibrillendurchmessern darf man zumindest eine bedingte Bestätigung des genannten Modells der feinstfibrillären Gliederung der Zellulose erblicken. Der Aufspaltung in Grundfibrillen würde auch eine beträchtliche Vergrößerung der inneren Oberfläche des Systems, in diesem Fall um etwa 65%, entsprechen.

Es sei noch erwähnt, daß die hier bei der nativen Zellulose angestellten Betrachtungen nicht für diese allein, sondern analog für alle fibrillar-dispersen Hochpolymeren, wie z. B. auch für Regenerat- und Kunstfasern zutreffen können.

Schrifttum

1) *Porod, G.*, Kolloid-Z. **124**, 92 (1951).
2) *Warren, B. E.*, J. Appl. Phys. **20**, 96 (1949).
3) *Ruck, H.*, Chem. Ing. Technik (im Druck).
4) *Ruck, H.*, Faserforschg. u. Textiltechn. (im Druck).
5) *Hermans, P. H.*, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres (New York 1949).
6) *Frey-Wyssling, A.*, Science **119**, 80 (15. Januar 1954).

Buchbesprechungen

Koloidni chemie (Kolloidchemie). Von *I. Vavruch*. 222 Seiten mit 80 Abb. und 11 Tab. (Prag 1958, Verlag SNTL). Ohne Preisangabe.

Das Buch befaßt sich mit der modernen Kolloidik und deren wichtigsten Anwendungen, insbesondere in der technischen Praxis. Das Buch verfolgt das Ziel, den Leser mit der derzeitigen Konzeption der Kolloidchemie bekannt zu machen, die angewendeten Experimental-Methoden zu besprechen, die elementaren Erkenntnisse über Kolloidsysteme zusammenzufassen und bedeutsame praktische Applikationen zu betonen. Die theoretischen Abschnitte sind daher nur in Übersicht und in einem Ausmaße erörtert, das für das Verständnis des weiteren Textes unumgänglich notwendig ist, ohne daß der Autor dabei Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Die Publikation ist vor allem für technische und wissenschaftliche Arbeitskräfte in allen Industriezweigen, für Arbeitskräfte des Chemiefaches, der Biologie, Naturwissenschaften, Landwirtschaft, Forstwirtschaft, Pharmazie und Medizin, für die Lehrer von elfjährigen Schulen und Fachschulen, die Hörer von Gewerbe- und Hochschulen und für alle, die mit der Kolloidchemie bekannt werden wollen, bestimmt.

Das Inhaltsverzeichnis enthält u. a. Einteilung und Herstellung von dispersen Systemen, die Phänomene der Kapillarität, Adsorption, Ionenaustauscher, das Wichtige über Makromoleküle und deren Lösungen, über Assoziations-Kolloide, Suspenpensionen, Emulsionen usw., über Gele und Pasten.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry (Grundlagen der anorganischen Chemie). Von *E. S. Gilreath*. VII, 421 Seiten mit 110 Abb. und 68 Tab. (London 1958, McGraw-Hill Publishing Company, Ltd.). Preis: geb. 58 s.

Das aus einer einsemestrigen Vorlesung „Fortgeschrittene Anorganische Chemie" für „Undergraduate" Studierende entstandene Buch behandelt in elementarer Weise ausgewählte Kapitel aus den physikalisch-chemischen Grundlagen, weniger den präparativen Methoden der anorganischen Chemie: 1. Atomkern, 2. Atombau, 3. Einteilung der Elemente, 4. Zwischenatomare Kräfte, 5. Komplexionen und Koordinationsverbindungen, 6. Anorganische Reaktionen in wässeriger Lösung, 7. Anorganische Verbindungen in nichtwässerigen Medien, 8. Radioaktivität und Kernumwandlungen.

Die Stoffgliederung ist klar, der Stil breit genug und bemerkenswert leicht lesbar. Lehrreich sind besonders Kapitel 3, 6, 7, 8 sowie Fragen und Literaturhinweise am Ende jedes Kapitels. Es werden die verschiedenen Periodensysteme und Säure-Base-Begriffe ausführlich besprochen. Angewendet wird hauptsächlich die *Brönsted*sche und *Lewis*sche Definition. Es sollten noch die Ansichten von *J. Bjerrum* über Antibase, Base und Säure, sowie die von *Ebert-Konopik* und *Gutmann-Lindquist* aufgenommen sein. Gelöste hydratisierte Metallionen sind richtig als zumeist definierte Hexa- oder Tetraaquokationen formuliert, Amphoterie von Metallhydroxyden als Säure-Base-Reaktion mit Hydroniumionen und als Hydroxokomplexbildung.

Kleine Fehler können in einer Neuauflage leicht verbessert werden. Allerdings ist in Kapitel 5 heute die Komplexchemie in wässeriger Lösung nicht mehr ohne die Theorie der stufenweisen Komplexbildung von *J. Bjerrum* zu verstehen. Auch in einem elementaren Lehrbuch sollten Begriffe wie gesamte, mittlere und stufenweise Komplexkonstante, maximale und charakteristische Koordinationszahl, Regel von *Irving* und *Rosotti*, schnelle und langsame Gleichgewichtseinstellung, robuste Komplexe und vielleicht auch Ligandfeldvorstellung

nicht mehr fehlen. Auf Seite 236 ff. müßte Komplexbildung konsequent als schrittweiser Austausch von koordinativ am Metallion gebundenen Wassermolekeln durch Liganden behandelt werden. Unzweckmäßig ist auf Seite 236 die Bevorzugung von Dissoziationskonstanten der Komplexe anstatt der heute üblichen und im Tabellenwerk von *J. Bjerrum, Schwarzenbach, Sillen* „Stability Constants" leicht zugänglichen Stabilitätskonstanten. Das an sich gute Wort Cyclisierung auf Seite 238 wird doch besser durch das geläufigere „Chelatbildung" zu ersetzen sein. Von Sonderfällen abgesehen beruht die Wasserentsalzung mit Ionenaustauschern nicht auf Koordinationserscheinungen.

Studierende vor dem Vordiplom, welchen der behandelte Stoff in den allgemeinen Lehrbüchern wegen deren Fülle an Tatsachenmaterial und in dieser Breite nicht ausreichend zugänglich ist, werden das Buch mit Gewinn lesen können. Für die anorganische und analytische Fortgeschrittenenausbildung wird die Neuerscheinung wegen ihrer elementareren Zielsetzung bewährte Werke wie den *Emeléus-Anderson* (besonders wenn dieser in einer überarbeiteten modernisierten Auflage vorliegen wird) und verschiedene Monographien, die weiter in die vordere Linie der Forschung führen, natürlich nicht ersetzen. *B. Sansoni* (Marburg/Lahn)

Physik und Chemie der Grenzflächen, Band 2: Die Phänomene im Besonderen. Von *K. L. Wolf*-Marienthal. IV, 360 Seiten mit 180 Abb. und 51 Tab. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 58,—.

Dem 1. Band dieses Werkes, das den allgemeinen Grenzflächenphänomenen gewidmet war, folgte jetzt der 2. Band mit ausgewählten Beispielen, während die praktische Bedeutung des ganzen Komplexes einem in Vorbereitung befindlichen 3. Band vorbehalten bleiben soll. Das Buch gliedert sich in die 4 Hauptabschnitte: A) Gestalt und Überformung; B) Oberflächenfilme; C) Anreicherung in Grenzflächen; D) Mechanische Erscheinungen. Zu vielen Problemen der Hauptabschnitte hat Verf. aus eigenen Arbeiten Erhebliches beigetragen, so z. B. zum Kapitel Gestalt und Überformung (unter dem Einfluß des Schwerefeldes). Im Abschnitt B sind u. a. Fragen der Viskosität und der Polymorphie besprochen. Die polymorphen Umwandlungen innerhalb von Filmen erinnern in gewisser Weise, ohne daß der Name *V. Kohlschütter* genannt wird, an dessen topochemische Reaktionen. Der Abschnitt C, der sich mit Oberflächenadsorptionen, Grenzflächenspannungen, Zustandsgleichungen befaßt, enthält auch einen Abschnitt über Kondensation, Wachstum und Auflösung. Die Epitaxie, die, wie das Vorwort sagt, wegen zu starken Eindringens in mineralogische Gebiete absichtlich knapp gehalten wurde, ist aber nach neueren Forschungen so stark mit biologischen und physiologischen Oberflächenreaktionen verknüpft, z. B. in Hinsicht auf die Silikose-Erkrankungen, daß man hoffen kann, sie im Band 3 doch stärker berücksichtigt zu sehen. Ähnliches gilt auch für das Problem der Plastizität bzw. Bildsamkeit von Tonen.

Grenzflächenreaktionen werden ihrem Charakter nach heute mehr physikalisch als chemisch aufgefaßt und dementsprechend auch in diesem Buch behandelt. Ihre Zahl und Bedeutung sind für fast alle Gebiete der Chemie, Physiologie und Biologie so groß, daß das vorliegende, in 3 Bänden geplante Werk einen vielfachen Umfang haben müßte, wollte Verf. allen verwandten Disziplinen gerecht werden. So ist die Auswahl, die der Forschungsrichtung des Verf. entspricht, sehr gut zu verstehen, und die Behandlung, die er ihr zuteil werden läßt, ist tiefgründig, aber dabei klar und präzis. Man muß das Buch als eine ausgezeichnete Übersicht über das riesige Problem werten und kann es allen Chemikern und Physikern und den interessierten Kollegen der genannten Grenzgebiete eindringlichst empfehlen.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Principles and Practice of Gas Chromatography (Grundlagen und Praxis der Gas-Chromatographie). Herausgegeben von *R. L. Pecsok*-Los Angeles. XII, 226 Seiten mit 60 Abb. und 19 Tab. (New York 1959, John Wiley & Sons, Ltd.). Preis: geb. $ 6.75.

Die zahlreichen in den letzten fünf Jahren erschienenen Bücher über Gas-Chromatographie sind entweder Lehrbücher oder gedruckte Kongreßberichte. Das vorliegende Buch ist ein Mittelding zwischen beiden. Es ist der Niederschlag von Vorlesungen anläßlich eines Kurses über Gas-Chromatographie, der an der Universität von Kalifornien in Los Angeles im Februar 1959 abgehalten wurde. Um zu vermeiden, daß das Buch während der Drucklegung an Aktualität verliert, wurde es nach einem photomechanischen Schnellverfahren (Photo-Offset-Methode) reproduziert. Die Gas-Chromatographie ist immer noch in so rapider Entwicklung, daß eine solche Maßnahme, die zeigt, daß dem Buch von vornherein nur eine vorübergehende Rolle zugedacht ist, gerechtfertigt erscheint.

Die insgesamt 13 Kapitel sind von fünf verschiedenen Autoren geschrieben, jedes Kapitel entspricht einer in sich geschlossenen Vorlesung. Gewisse Wiederholungen sind dabei allerdings unvermeidlich.

Zwei kurze Abschnitte von *H. W. Patton* geben eine sehr gedrängte Übersicht über die historische Entwicklung und die Grundprinzipien, wobei das Schwergewicht auf der namentlich in England und Holland entwickelten Verteilungs-Chromatographie liegt. *H. S. Knight* behandelt den Trennmechanismus, die stationäre Phase, die Säulen (Allgemeines, Auswahl und Konstruktion). Ein besonderer Abschnitt desselben Autors ist der Form und der Ursache der Verzerrung der Durchbruchszacken gewidmet. *R. L. Pecsok* befaßt sich mit den analytischen Methoden, wobei er der Frage der Auswertung von Zacken, die sich überlappen, besonderes Augenmerk schenkt.

Der Charakter des Buches als praktischer Leitfaden wird besonders durch die Beiträge von *S. A. Green* über die mobile Phase und die Probeneinführung und von *C. M. Drew* über die Konstanthaltung der Temperatur und die verschiedenen Arten von Detektoren unterstrichen.

Im Text sind die Hinweise auf die ältere Literatur (als solche gilt bei der Gas-Chromatographie schon diejenige, die mehr als drei Jahre zurückliegt) sehr spärlich. Um hier einen gewissen Ausgleich zu schaffen, ist an den Appendix 1, der eine Liste der Hersteller von Gas-Chromatographen in den USA (und der sich mit Gas-Chromatographie befassenden Firmen) enthält, ein bibliographischer Index angehängt, der über 700 Zitate umfaßt. Diese Literaturzusammenstellung verdankt der Herausgeber der Fa. *Beckman* Inst. Inc. Hier ist auch die deutschsprachige Literatur weitgehend berücksichtigt. Auch Adsorptionstrennverfahren und die Adsorptions-Chromatographie werden mit einbegriffen. Das Verzeichnis beginnt bereits mit dem Jahre 1930 und zwar mit der Arbeit von *Peters* und *Weil* über die Trennung von Gasen durch Adsorption an

Kohle. Um wirklich auch die Anfänge der Gas-Chromatographie zu umfassen, sollte noch das 1931 erschienene Buch von *Schuftan*, in dem dann auch die weiter zurückliegenden Arbeiten (z. B. *Berl* und *Schmidt* 1923) Erwähnung finden, in das Verzeichnis aufgenommen werden.

E. Cremer (Innsbruck)

The Plant Cell Wall (Die Zellwand der Pflanzen). Von *P. A. Roelofsen*-Delft (Handbuch der Pflanzenanatomie, 2. Auflage, Band III, Teil 4, Abt. Cytologie) VII, 335 Seiten mit 215 Abb. 68 Tafeln und 9 Tab. (Berlin 1959, Gebrüder Borntraeger Verlag). Preis: geb. DM 135,—. (Subskriptionspreis für Bezieher des gesamten Handbuches: geb. DM 108,—.)

Diese nach mehr als 30 Jahren erschienene Neubearbeitung des Gebietes ist nicht nur wegen der dem Kolloidiker vertrauten dezimalen Disposition ein ganz neues Buch, das die starke Erweiterung des Stoffes überhaupt nur durch starke Straffung desselben und knappe Darstellungsweise zu meistern vermag. Von den Zellwandbausteinen werden – jeweils nach Chemie und physikalischer Struktur, Synthese, sowie Isolierung, Reinigung und Identifizierung – Cellulose, Chitin, die Hemicellulosen, Polyuronide (vor allem Pektin und Alginsäure), Lignin, Stoffe von Lipidcharakter und das Vorkommen von Proteinen behandelt, während die Abschnitte über die Wandstruktur außer der mikrotechnischen Seite primäre und sekundäre Wände betrachten, jeweils durch umfangreiche Diskussionen über die Strukturentstehung abgeschlossen. Eine wichtige Hilfe beim Gebrauch des Buches bilden die mehr als 30 Seiten umfassenden Register der Bibliographie, der Sachverhalte, der Organismen und der Autoren. Wegen der gedrängten, übersichtlichen Darstellung und unterstützt durch die vielen Abbildungen und die 68 Tafeln der Elektronenmikrogramme wird das Eindringen in das jüngst so angeschwollene Gebiet sehr erleichtert. Die Berichterstattung auch jüngerer Forschungsergebnisse wird vom Verf., der sich mit eigenen Arbeiten auf dem Gebiete bereits einen Namen gemacht hat, bis auf den neuesten Stand fortgeführt, so daß das Werk trotz des stürmischen Fortschreitens der Forschung in manchen Einzelfragen sicher wieder lange ein Standardwerk bleiben wird. So bekommt auch der Kolloidiker hier einen zuverlässigen Ratgeber zu manchen ihm geläufigen Stoffen in die Hand und werden nicht nur Pflanzenanatomen und -physiologen, Elektronenmikroskopiker und Biophysiker, sondern auch Fasertechnologen und andere Kolloidiker mit Vorteil zu diesem Werke greifen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kautschuk-Handbuch, Band 1. Herausgegeben von *S. Boström*. 423 Seiten mit 151 Abb. und 91 Tab. (Stuttgart 1959, Berliner Union GmbH.). Preis: geb. DM 85,—.

In dem Ende 1959 erschienenen 1. Band des Kautschuk-Handbuches wird die Gewinnung bzw. Erzeugung des größten Teiles der heute verfügbaren Kautschuksorten und deren Eigenschaften beschrieben. Das Buch gliedert sich in folgende Abschnitte: Die wirtschaftliche Bedeutung des Kautschuks (18 S.), Naturkautschuk (32 S.), die Physik des Kautschuks (33 S.), Kautschuk im elektrischen Feld (25 S.), die Chemie des Kautschuks (70 S.), die Vulkanisation (32 S.), Synthetischer Kautschuk – Klassifizierung, Geschichte, wirtschaftliche Bedeutung – Herstellung der Monomeren (46 S.), Dien-Polymerisate aus einheitlichen Monomeren (13 S.), 2-Chlorbutadien-Polymerisate (37 S.), Polyisobutylen (7 S.), Mischpolymerisate (65 S.), Butylkautschuk und andere elastische Vinylpolymerisate (9 S.), Chlorsulfoniertes Polyäthylen (19 S.).

Zweifellos stellt die Bearbeitung dieser Themen ungewöhnliche Anforderungen. Die Anzahl der Veröffentlichungen, die sich mit grundsätzlichen, theoretischen Fragen beschäftigen und nicht selten widersprechende Ergebnisse bringen, ist schon sehr groß. Kaum geringer ist die Anzahl der verschiedenen Kautschuksorten und -typen, die Menge der Hilfsstoffe und die Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten. Durch den Gebrauch von Warenzeichen und Abkürzungen, die sich außerdem häufig ändern, wird die Übersicht noch weiter erschwert. Ein Buch, das hier ordnet, klärt und darüber hinaus noch Belehrungen und Anregungen bietet, würde daher eine empfindliche Lücke schließen.

Man muß dem Herausgeber und den Autoren bestätigen, daß sie sich bemüht haben, eine Gesamtübersicht über das Gebiet der „Rohstoffe", so wurde der erste Großabschnitt des Kautschuk-Handbuches betitelt, zu geben. Der vorliegende Band bringt eine zusammenfassende Wiedergabe des bekannten Materials über den Naturkautschuk und seine Umwandlungsprodukte. Eingehend wird die Gewinnung der zur Herstellung von Synthesekautschuken notwendigen Monomeren beschrieben. In den Abschnitten über die Mischpolymerisate werden die verschiedenen Polymerisationsverfahren besprochen und Übersichten über die zur Zeit hergestellten Typen gegeben. Die Verdienste deutscher Forscher und Unternehmen an der Kautschuksynthese werden in gerechter Weise betont. Die angeführten, sehr zahlreichen Literaturangaben reichen teilweise bis 1958 und gestatten eine gute Orientierung in der Fachliteratur. Allerdings ließen sich auch Lücken finden. So wird z. B. bei der Besprechung der Zyklokautschuke ein in Deutschland entwickeltes und seit langem industriell genutztes Verfahren zur Herstellung von Zyklokautschuk für die Lack- und Druckfarbenherstellung (*Alpex*) überschlagen. Weiterhin sind die in amerikanischen Patenten von 1953–1955 beschriebenen Verfahren zur Vulkanisation von Butylkautschuk mit Alkylphenolharzen unter Mitverwendung von beschleunigenden Hilfsstoffen nur teilweise und unvollständig erwähnt worden.

Leider hat man es versäumt, auf eine scharfe und eindeutige Ausdrucksweise zu achten. Öfters findet man für ein und dieselbe Sache verschiedene, teilweise offensichtlich falsche Bezeichnungen. Einige Beispiele sind: Proteide – Proteine für die Eiweißbestandteile im Latex (S. 62/63), Carboniumion (S. 175) – Carbeniumion (S. 283), Dithiocarbamidate im Abschnitt 1. 5. 6. 1 – Dithiocarbamate an allen übrigen Stellen. Andere ungewöhnliche Ausdrücke sind: Novolacke (S. 185, 385), Formol (S. 186), Azetoazet-Essigsäure (S. 65), Nickelkatalyt (S. 189), Glukosealkohol (S. 335).

Unverständlich ist der Satz: „Resorcinol wird einerseits deshalb benutzt, weil Phenolgruppen in *meta*-Stellung besonders reaktionsfähig sind ..." (S. 185).

Uneinheitlich ist auch die Schreibweise der Formeln. Manchmal werden die Elektronen durch X, an anderen Stellen aber durch Pünktchen dargestellt.

Nicht gelöst wurde das Problem der Verwendung von Warenzeichen und Abkürzungen, was sich besonders störend in den Abschnitten über die Synthesekautschuke bemerkbar macht. Vielleicht wäre

es am besten gewesen, alle Warennamen zu registrieren und den chemischen Bezeichnungen gegenüberzustellen.

Die angeführten Mängel stören zwar etwas; man wird das Buch aber gern benutzen, wenn man an Hand der umfangreichen Literaturhinweise tiefer in die Fachliteratur eindringen will.

A. Giller (Wiesbaden)

Kunststoffklebstoffe und ihre Anwendung. Von *O. Jordan*-München (Kunststoffverarbeitung, Folge 7) 84 Seiten mit 3 Abbildungen und einer tabellarischen Übersicht (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: kart. DM 7,80.

Kunststoffe dringen in allen Gebieten der Technik vor. Im Bereich der Klebstoffe haben sie organische Leime fast vollständig verdrängt. Auch Kunststoffe werden bevorzugt mit Kunststoffklebern verbunden. Diesem Aufgabenkreis wendet sich das als 7. Folge in der Schriftenreihe „Kunststoffverarbeitung" erschienene Heft zu. In ihm steht die Anwendungstechnik im Vordergrund, die vor allem für den Praktiker wichtig ist.

Dem Leser werden zunächst grundsätzliche Erkenntnisse für das Verkleben von Kunststoffen vermittelt. Der Vorbehandlung des Haftgrundes kommt eine ebenso große Bedeutung zu wie der Auswahl der Klebertypen und ihrer sachgemäßen Verarbeitung. Der Abschnitt über die mechanisch-technologischen Eigenschaften bedarf hinsichtlich der Definition der Begriffe und des Zahlenmaterials einer Überarbeitung.

Im zweiten Teil des Büchleins werden in übersichtlicher Form wertvolle Hinweise auf das Verkleben der wichtigsten Kunststoffarten gegeben und durch die Angabe geeigneter Klebstoffe ergänzt. Begrüßenswert sind die Ausführungen über die Sicherheitsmaßnahmen beim Verarbeiten der Kleber. Eine Zusammenstellung von Normen und Fachbegriffen sowie ein Handelsnamen- und Firmenverzeichnis beschließt die Schrift, die als willkommene Bereicherung unseres Buchwissens anzusehen ist.

A. Matting und *K. Ulmer* (Hannover)

Das Verkleben von Aluminium mit carboxylsubstituierten Polystyrolen. Von *E. Jenckel* und *H. Huhn*-Aachen (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 656) 42 Seiten mit 16 Abb. (Köln und Opladen 1958, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 11,60.

Der unter der laufenden Nummer 656 in den von Staatssekr. Prof. Dr. *L. Brandt* herausgegebenen „Forschungsberichten des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen" erschienene Beitrag behandelt in den Haupt-Abschnitten die Haftfestigkeit verschieden modifizierter Polystyrole an Aluminium, den Zusammenhang zwischen Haftfestigkeit und der Art der Bruchfläche sowie die Versuche über Haftfestigkeit carboxylsubstituierter Polystyrole und ihre Deutung. Der analytische Teil ist wertvoll. Das Ergebnis besagt, daß bei Verklebung von Aluminium mit reinem Polystyrol eine Haftfestigkeit von etwa 120 kg/cm² erreicht wird, daß diese sich aber bis auf ungefähr 360 kg/cm² steigern läßt, wenn in das Styrol rund 0,5 Gewichtsprozent Carbonsäure (Acryl-, Croton- oder Maleinsäure oder Methylester von Malein- bzw. Fumarsäure) durch Mischpolymerisation eingebaut werden. Die Verfasser lassen die Frage offen, ob das ausgezeichnete Haftvermögen auf eine Salzbildung der freien Säuregruppe mit dem metallischen Aluminium oder auf Wasserstoffbrückenbindung zwischen den COOH-Gruppen und der Oxydhaut des Aluminiums zurückzuführen ist. Der Referent, der sich vom technischen Standpunkt aus seit sehr langer Zeit mit Adhäsionsproblemen und seit einigen Jahren, wie manche seiner Veröffentlichungen dartun, auch mit dem Einfluß von Additiven auf Kunststoffe beschäftigt, neigt, wenngleich etwas zögernd, zur letzteren Annahme. Auch *Lüttgen*, der in seiner neuesten (1959) „Technologie der Klebstoffe" frühere Versuche von *Jenckel-Rumbach* würdigt, bezeichnet es als feststehend, daß die chemische Reaktionsfähigkeit polarer Gruppen nicht mit ihren adhäsiven Kräften zusammenhängen kann. Der Referent findet in guten Monographien über Styrole, wie der von *H. Gibello* (Paris 1956), keinen Hinweis auf die von *Jenckel* und *Huhn* entdeckte Beeinflussung des Haftvermögens von Styrol durch COOH-Gruppen. Die gemessenen Zerreißfestigkeiten der Verklebung sind selbst im Vergleich zu den dem Referenten bekannten (Gummi, Asbest, Plast. Massen *12*, Nr. 6, S. 399–401, 1959) besten *Eastman*-Werten so ermutigend, daß er das genaue Studium der wichtigen Veröffentlichung von *Jenckel* und *Huhn* jedem Interessenten dringend empfehlen und weitere Versuche mit sonstigen Metallen oder Zusätzen und Langzeitmessungen anregen möchte.

B. Waeser (Elmshorn)

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 3: 1956/57. Herausgegeben von *H. Miessner* und *U. Grigull*-Leverkusen. XX, 977 Seiten mit 85 Abb. und 48 Tab. (Weinheim 1958, Verlag Chemie.) Preis: geb. DM 66,—.

Man vergleiche die Besprechung des ersten Bandes [Kolloid-Z. **143**, 42 (1955)] und des zweiten Bandes [Kolloid-Z. **156**, 159 (1958)].

Hiermit liegt der 3. Band der nunmehr eingeführten und bewährten Berichterstattung über Fortschritte auf den einzelnen Gebieten der Verfahrenstechnik vor. Die Wachstumsrate des Umfangs scheint von Band zu Band nahezu konstant zu sein: etwa 22% der Seitenzahl. Erstmals erhielt die Rheologie einen von der Strömungslehre abgetrennten eigenen Abschnitt. Auch der Korngrenzenanalyse und den Höchsttemperaturen neben der Hochtemperatur-Technik sind gesonderte Abschnitte gewidmet. Nicht abgeteilt wurde die Kernverfahrenstechnik, da in ihr alle möglichen Verfahren zum Einsatz kommen und diese nach Meinung der Herausgeber besser unter den verschiedenen Verfahren mitbehandelt werden, aus dem Grund der besseren sachkundigen Beurteilung.

Wieder haben sich für die einzelnen Abschnitte namhafte Kenner der jeweiligen Gebiete aus Praxis und Hochschule zur Verfügung gestellt. Ohne Zweifel wird sich der neue Band ebenso nützlich erweisen wie die beiden ersten; besteht ja bei der heutigen raschen Entwicklung keine andere Möglichkeit mehr, als sich durch gute und genügend rasch erscheinende zusammenfassende Berichte zu informieren.

Der Verlag sorgte wie bisher für ausgezeichnete Ausstattung. *F. H. Müller* (Marburg/Lahn)

Der Schlagversuch in der Werkstoffprüfung. Von *W. Späth*. 184 Seiten mit 64 Abb. (Stuttgart 1957, A. W. Gentner Verlag). Preis: geb. DM 21,50.

Das Buch ist entstanden anläßlich eines weiterentwickelten Schlagwerkes, das neben der üblicherweise bei dieser Prüfung bestimmten Schlagarbeit auch die Höchstlast in einfacher Weise zu erfassen

gestattet. Durch diese zusätzliche Information ist eine erweiterte Analyse des Verhaltens eines Materials bei Schlagverformung möglich, ohne daß sich das Gerät so verkompliziert, wie es zur Erfassung des Gesamtvorgangs, des zeitlichen Verlaufs der Spannung bis zum Bruch, der Fall wäre.

In einem ersten Teil werden Prüftechnik und Meßergebnisse einschl. der Normen, getrennt für Eisenmetalle, Kunststoffe und Gummi, Sinterwerkstoffe, Holz, Textilien, Nichteisenmetalle, Beton, Keramik, Glas und Asphalte, behandelt. Der zweite Teil ist dem neuen Schlagwerk und den damit gewonnenen zusätzlichen Erfahrungen gewidmet. Ein letzter Teil schildert die Bedeutung der Werkstoffprüfung dieser Art sowie die vorliegenden Erfahrungen und Folgerungen überhaupt.

Wer eine einfache Zusammenfassung der gesamten Probleme um die Schlagversuche in der Werkstoffprüfung sucht, kann zu diesem Buch greifen, zumal in ihm viel Literatur und viele im einzelnen anregende und sonst nicht derart zusammengestellte Beobachtungstatsachen auseinandergesetzt sind.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Chemische Fabrikpraxis. Von *B. Waeser*-Elmshorn b. Hamburg. 330 Seiten mit 19 Abb. und 26 Tab. (Berlin 1957/58, Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender). Preis: geb. DM 24,—.

Mit diesem Büchlein, das sich bewußt an den im gleichen Verlag bereits in der 4. Auflage unter dem Titel „Chemisch-technische Arbeitsgänge und Apparaturen" erschienenen Leitfaden in gegenseitiger Ergänzung anschließt, sollen dem nach Abschluß seines Studiums in die Praxis des Industriebetriebes eintretenden Chemiker die wesentlichen Begriffe des technischen Alltags (unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in mittleren und kleinen Betrieben) vermittelt werden.

Im Kapitel „Allgemeines" werden Aufgabenbereich und die die chemische Fabrikpraxis erfassende Literatur behandelt, im Kapitel „Planung und Bau" technische, gesetzliche bzw. handwerkliche Fragen. Die Behandlung der „Energiewirtschaft" ist aufgegliedert in „Energiequellen", „Energiegewinnung" und „Kraftübertragung", bei „Wasser und Abwasser" findet man Angaben über Vorkommen, Erschließung, Aufbereitung, Enthärtung, Entsalzung, Enteisenung, Entgasung, Kondenswasser, Planung und Anlage des Wasserleitungsnetzes, Abwasserreinigung und gesetzliche Bestimmungen, bei „Luft und Abgase" wiederum über Luftzusammensetzung, Art, Reinigung und Entstaubung der Abgase, über die durch diese möglichen Rauch- und Flurschäden sowie die hierzu vorliegenden gesetzlichen Bestimmungen, weiter erhält man dort auch Auskunft über die Wege zur Abgasbeseitigung und Luftreinigung, ferner über strahlungsaktive Abgase. Das Kapitel „allgemeine Betriebstechnik" enthält die Abschnitte Beleuchtung – Heizung, Lüftung und Klimatisierung – Schalldämpfung – Instandhaltung. Die behandelten Gruppen der „Werk- und Betriebsstoffe" sind: Holz – Steine und Mauerwerk – Zement und Beton – Gips – Asbest – Glimmer – Steinzeug, Glas, Quarzgut, Email, Porzellan – Metalle und ihre Legierungen – Bitumina – Schmiermittel – Kautschuk und Gummi – Faserstoffe und Textilien – Kunststoffe. Weitere Kapitel sind folgenden Einzelproblemen gewidmet: „Werkstoffprüfung", „Korrosion und Korrosionsschutz", „Technische Grundlagen (z. B. Rohrleitungen, Schläuche, Armaturen)", „Werkstatt und Werkstatt-Technik", „Apparative Verfahrenstechnik", „Meß- und Regeltechnik", „Laboratorien", „Betriebskalkulation", „Fertigprodukte", „Erfindungswesen", „Unfallverhütung", „Versicherungswesen", „Gesellschaften und Gesamtleistungen", „Die Stellung des Chemikers im Betrieb". Das Literaturverzeichnis weist 193 Publikationen, Monografien oder Nachschlagewerke nach, ein Bezugsquellenverzeichnis führt alphabetisch nach Artikelstichworten geordnet die Hersteller von Apparaten, Maschinen, Hilfsmaterialien, Werkstoffen und des sonstigen Bedarfs der chemischen Industrie auf. Erwähnung verdient auch das gut aufgegliederte Sachverzeichnis.

Die große Vielfalt des auf nur 313 Seiten behandelten Materials bedingt natürlich eine äußerst straffe Form des Textes. Dadurch war verständlicherweise keine erschöpfende Behandlung der diskutierten Probleme möglich, doch wird reichlich auf Wege zur eingehenderen Information hingewiesen. Seiner Funktion als Führer zu den Lösungsmöglichkeiten für die sich dem Chemiker im Fabrikbetrieb entgegenstellenden Probleme wird das Büchlein im Rahmen des vom Autor (der als beratender Chemiker über einen in jahrzehntelanger Praxis angesammelten Erfahrungsschatz verfügt und als Fachpublizist seit langem weiten Kreisen bekannt ist) gesetzten Zieles in vorzüglicher Weise gerecht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Die Physik des experimentellen Arbeitens. Von *H. J. J. Braddick*-Manchester. Übersetzt von *H. R. Bachmann*-Berlin (Hochschulbücher für Physik, Band 33) 384 Seiten mit 148 Abb. und 52 Tafeln (Berlin 1959, Deutscher Verlag der Wissenschaften.) Preis: geb. DM 28,—.

Was die Studenten im physikalischen Praktikum an Experimentiertechnik lernen, ist – je nach Fachrichtung – ein mehr oder weniger großer Ausschnitt aus der Fülle dessen, was später in der Praxis gebraucht wird. Wer nach dem Examen merkt, wie lückenhaft seine Ausbildung war (und sein mußte), wird bald das Bedürfnis nach einem Buch empfinden, in dem er „alles" findet. Diesem Bedürfnis wird der englische Dozent *Braddick* mit seinem 1954 erschienenen Buch „The Physics of Experimental Method" weitgehend gerecht, und es ist dem Deutschen Verlag der Wissenschaften zu danken, daß er dieses Buch auch all denen zugänglich gemacht hat, die mit der englischen Sprache und insbesondere mit den vielen Fachausdrücken der praktischen Chemie weniger vertraut sind. Immer mehr müssen auch Chemiker die physikalischen Untersuchungsmethoden anwenden und deren Ergebnisse sachgemäß auswerten. Hierbei leistet das Buch von *Braddick* ganz vorzügliche Dienste, da es von der Fehlerrechnung und dem mechanischen Aufbau von Apparaturen über Werkstofffragen und Hinweise über Vakuumtechnik bis zu den modernsten elektronischen und optischen Meßmethoden alles Notwendige eingehend, übersichtlich und leicht faßlich beschreibt. Man mag vielleicht Abschnitte über Strukturuntersuchungen mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen, über Ultrazentrifugen oder über Massenspektrographie vermissen, jedoch hat der Verfasser zweifellos mit Recht angenommen, daß derartige Angaben von interessierten Lesern in Spezialwerken gefunden werden. Ihm kam es offenbar darauf an, über die Grundlagen der physikalischen Experimentiertechnik zu unterrichten, und es kann kein Zweifel bestehen, daß ihm dies in ausgezeichneter Weise gelungen ist.

G. Kirschstein (Frankfurt a. M.)

Physics and Electronics in Physical Medicine (Physik und Elektronik in der physikalischen Medizin). Von *A. Nightingale*-London. X, 292 Seiten mit 324 Abb. und 6 Tab. (London 1959, G. Bell & Sons, Ltd.). Preis: geb. 30 s.

„Physikalische Medizin" bezieht sich auf Strahlenmedizin, Elektro- und Wiederherstellungsmedizin. Den Medizinstudenten und Ärzten verschiedener Fachrichtung will das Buch Helfer und Berater sein, um Verständnis für Physik und Geräteanwendungen zu erwecken.

Der erste Teil bringt in sehr gedrängter, aber einwandfreier Form Grundtatsachen aus Physik und Elektronik, durch Beispiele illustriert. Der Verfasser beginnt mit dem Aufbau der Atome und der Materie und kommt dann synthetisch zu den physikalischen Erscheinungen, ein Weg, den erst die Entwicklung der Physik in diesem Jahrhundert ermöglicht hat und der dem Lernenden die Bildung physikalischer Vorstellungen erheblich erleichtert.

Der zweite Teil behandelt Anwendungen: Elektrophysiologie mit Diathermie und biologische Strahlenwirkung, einschließlich der Quellen dieser Energiearten.

Im dritten Teil (Anhang) werden ausgewählte Kapitel behandelt, wie man Elementarmathematik gebraucht oder mit Vektoren umgeht, wie ein Kathodenstrahloszillograph arbeitet, etwas über Elektromyographie, Mikrowellen- und Ultraschalltherapie, über Erzeugung konstanter Ströme und Spannungen und ein Kapitel über Transistoren. Eine Bibliographie (Auswahl von Zusammenfassungen) und ein Index schließen das Buch ab.

Der Stoff ist keine einfache Wiederholung der Physikvorlesung der ersten Semester, sondern eine vor allem auf die therapeutisch-medizinischen Anwendungen gezielte Ergänzung. Das Buch dient auch demjenigen, der schnell ein etwas eingehenderes Verständnis der Arbeits- und Wirkungsweise seiner physikalisch-medizinischen Apparaturen gewinnen will. So hat es sich dem Zweck, während zwei verschiedener Kurse an englischen Medical Schools benützt zu werden, wohl angepaßt, was jedoch einer Anwendung außerhalb dieser Ausbildung nicht im Wege steht. Dafür wäre jedoch noch eine geordnete Erweiterung zu wünschen, da jetzt noch etwas komplizierte Gerätebeschreibungen und elektrophysiologische Versuche, Optik und Diathermie zu dicht beisammen stehen. Der Vorzug liegt (wie bei vielen englischen Büchern) in der klaren, einfachen Formulierung und in zahlreichen Figuren, die das Verständnis sehr erleichtern. Auf physikalisch-chemische Einzelheiten der biologischen Objekte wird bewußt verzichtet.

A. Kleinschmidt und *D. Lang* (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Cannon, C. G.-Pontypool/England: **Electronics for Spectroscopists.** XII, 340 Seiten mit 279 Abbildungen und 8 Tabellen (London 1960, Hilger & Watts Ltd.). Preis: geb. 60s.

Charlesby, A.-Shrivenham: **Atomic Radiation and Polymers Vol. 1** (International Series of Monographs on Radiation of Materials) XIII, 556 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1960, Pergamon Press Ltd.). Preis: geb. 110s.

Eley, D. D.-Nottingham/England, *P. W. Selwood*-Evanston/Ill. u. *Paul B. Weisz*-Paulsboro/N. J.: **Advances in Catalysis and Related Subjects.** X, 384 Seiten mit 81 Abbildungen und 32 Tabellen (New York 1959, Verlag Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 12,50.

Fromherz, Hans-Schwyz (Schweiz): **Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik.** 2. Auflage. X, 338 Seiten mit 43 Abbildungen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 32,50.

Führer durch die technische Literatur, 47. Ausgabe 1960. 278 Seiten (Hannover 1960, Fr. Weidemanns Buchhandlung). Ohne Preisangabe.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage: *Alphabetische Folge zur Systematik der Sachverhalte.* IV, 109 Seiten (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 35,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage: *System-Nummer 15,* **Silicium Teil B.** LIX, 923 Seiten mit 154 Figuren (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 575,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage: *System-Nummer 33,* **Cadmium, Ergänzungsband.** XCIV, 802 Seiten mit 218 Abbildungen (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 488,—.

Laitinen, Herbert A.: **Chemical Analysis and Advanced Text and Reference.** XIV, 611 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1960, McGraw-Hill Publishers). Preis: geb. 97 s.

Vierter Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie, Berlin 10.–17. September 1958, *Verhandlungen Band I*: Physikalisch-technischer Teil. XIX, 851 Seiten mit 1026 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 228,—.

Wer liefert was? Bezugsquellennachweis für den Einkauf. 1200 Seiten (Hamburg 1960, Bezugsquellennachweis für den Einkauf „Wer liefert was" GmbH.). Preis: Kart. DM 9,80.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Lenz, F. (Aachen). **Die Bildfehler im elektronenoptischen Beugungsbild.** (Optik **16**, 457–460, 1959.)

Die Bildfehler des von rotationssymmetrischen Linsen erzeugten Beugungsbildes lassen sich in ähnlicher Weise wie die des normalen elektronenoptischen Bildes berechnen. Durch kleine Abweichungen der abbildenden Linse von der Rotationssymmetrie werden zwei zusätzliche Abbildungsfehler 1. Ordnung verursacht, nämlich die Beugungsverzeichnung und die Beugungsversetzung. Die Verzeichnung bewirkt eine affine Verzerrung des Beugungsbildes, wodurch beispielsweise aus Kreisen Ellipsen werden. Die Versetzung hat den Effekt, daß die von verschiedenen Objektbereichen herkommenden Teile des Beugungsdiagramms zusammen mit ihrem Primärreflex gegeneinander verschoben werden. Der diese Verschiebung beschreibende Vektor ist mit dem Ortsvektor des Herkunftsortes im Objekt durch eine lineare Transformation verknüpft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Noven, H. u. *F. Lenz* (Lehrstuhl f. Elektronenoptik u. Feinmechanik d. T.H. Aachen). **Theoretische Untersuchungen über die Bildfehler in Elektronenbeugungsbildern.** (Z. angew. Physik **11**, 375 bis 380, 1959.)

Theoretische Diskussion der Bildfehler, die in Elektronenbeugungsdiagrammen auftreten, wenn zwischen Objekt und Beugungsbild magnetische

Elektronenlinsen angeordnet sind. Die zunächst für rotationssymmetrische Linsen beliebiger Feldform und Stärke nach der Bahnmethode berechneten Ausdrücke für die Bildfehlerkoeffizienten 3. Ordnung werden auf den Fall der kurzen und schwachen Linse spezialisiert und für das Glockenfeld von *Glaser* ausgewertet. Diese Ausdrücke sind verschieden von denjenigen, die früher von *Grümm* u. *Wagner* auf anderem Wege abgeleitet wurden. Für die im Falle gestörter Rotationssymmetrie zusätzlich zu den Bildfehlern 3. Ordnung der rotationssymmetrischen Linse auftretenden Bildfehler 1. Ordnung werden ebenfalls nach der Bahnmethode Integralausdrücke abgeleitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Rossum, J. J. (Koninklijke Shell-Lab., Amsterdam, Niederlande). **Experimentelle Untersuchung von horizontalen Flüssigkeitsfilmen. Wellenbildung, Zerstäubung, Filmdicke.** (Chem. Engg. Sci. **11**, 35–52, 1959.)

Mitschleppen, Wellenbildung und Zerstäubung horizontaler Häutchen von Wasser, wäßrigen Lösungen und Ölen wurden untersucht. Die durch Messung ermittelte mittlere Schichtdicke wurde mit dem theoretischen Wert bei laminarer Strömung einer Flüssigkeit und flacher Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit verglichen. Es zeigte sich, daß unter sehr verschiedenen Bedingungen die wahre mittlere Schichtdicke etwa 60% des theoretischen Wertes beträgt. Die kritischen Geschwindigkeiten für den Beginn der Wellenbildung und Zerstäubung wurden bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten gemessen. Die kritischen Bedingungen der Zerstäubung wurden in zweierlei Weise analysiert: einmal in Beziehung zu einer *Weber*-Zahl, die die Schichtdicke mit einbezieht, ferner in einer Beziehung mit der *Reynolds*-Zahl für Schichtströmung, in die die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit eingeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Collins, R. E. und *C. E. Cooke*, jr. (Prod. Res. Div., Humble Oil & Refining Comp., Houston, Tex., USA). **Grundlagen des Randwinkels und des Kapillardruckes.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1602 bis 1606, 1959.)

Die *Young*sche Gleichung für den Randwinkel und die *Laplace*sche Gleichung für den Kapillardruck werden gemeinsam theoretisch abgeleitet, ausgehend von der Forderung, daß die gesamte freie Energie des Systems unter Mitberücksichtigung der Gravitation im Gleichgewicht ein Minimum haben muß. Dabei ergibt sich, daß die Gravitation an der Gültigkeit der einfachen *Young*schen Gleichung nichts ändert. Obwohl die flüssigen Phasen bei der Ableitung als inkompressibel betrachtet werden, bleibt die Gültigkeit der beiden Gleichungen auch bei Berücksichtigung der Kompressibilität bestehen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Johnson, jr. *R. E.* (Jackson Lab., Org. Chemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Unstimmigkeiten zwischen Gibbsscher Thermodynamik und neueren Behandlungen der Grenzflächenenergien in Systemen Festkörper—Flüssigkeit—Dampf.** (J. Physic. Chem. **63**, 1655–1658, 1959.)

Die *Young*sche Gleichung für den Randwinkel wird auf der Grundlage der *Gibbs*schen Thermodynamik des Systems Festkörper—Flüssigkeit—Dampf exakt abgeleitet. Sie ist auch unter Berücksichtigung der Schwerkraft und der Adsorption gültig, wenn man nicht die freien Grenzflächenenergien f, sondern die Grenzflächenspannungen γ einsetzt. Die bisher vielfach in der Literatur aufgetretenen Unklarheiten über die theoretische Begründung der *Young*schen Gleichung lassen sich zum großen Teil auf die Verwendung von f anstatt von γ zurückführen. Nur wenn keine Adsorption stattfindet, ist f gleich γ. *H. Lange* (Düsseldorf)

c) Anorganische Chemie

Knapp, W. J. und *W. D. van Vorst* (Univ. of California, Los Angeles, Calif., USA). **Aktivitäten und Struktur einiger Schmelzen im System Na_2SiO_3–$Na_2Si_2O_5$.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 559–562, 1959.)

Durch Vergleich der aus verschiedenen Strukturmodellen von Schmelzen $Na_2SiO_3/Na_2Si_2O_5$ errechneten Aktivitäten mit den aus der kalorimetrisch bestimmten Schmelzwärme errechneten ergibt sich ein Strukturschema, bestehend aus parallel in Ketten- oder Ringform angeordneten $[SiO_3]^{2-}$-Gruppen, die in zufälliger Anordnung durch $[SiO_{2,5}]^{1-}$-Gruppenpaare verbunden sind, wobei O-Ionen Brückenstellungen einnehmen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

May, J. E. (Res. Lab., General Electric Comp., Schenectady, N.Y., USA). **Über das Wachstum von α-Aluminiumoxyd-Plättchen aus der Dampfphase.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 391–393, 1959.)

Plättchenförmige α-Al_2O_3-Kristalle, z. T. mit schraubenförmiger Textur, schlagen sich in einem H_2-durchströmten Al_2O_3-Rohr auf einer in diesem Rohr befindlichen Molybdänunterlage innerhalb eines Temperaturbereiches von 1700°–1800° nieder. Die α-Al_2O_3-Kristalle haben hexagonale Symmetrie, eine Dicke von 0,1–10 μ und einen Durchmesser bis zu 100 μ, wobei die dünnsten Kristalle Interferenzfarben aufweisen. Die dickeren Kristalle haben stufenförmigen Aufbau. Es wird vermutet, daß der Wasserstoff eine Reduktion der Tonerde zu flüchtigem Al_2O bewirkt, und daß der entstandene H_2O-Dampf das Al_2O zu α-Al_2O_3 oxydiert:

$$Al_2O_3 + 2\,H_2 \rightleftarrows Al_2O + 2\,H_2O\,.$$

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Stevels, J. M, (Eindhoven, Niederlande). **Netzwerkfehler in kristallinischem und glasigem SiO_2.** (Glastechn. Ber. **32**, 307–313, 1959.)

Nach einer eingehenden Besprechung von Baufehlern in kristallinem SiO_2 und in Quarzglas durch Substitution von Si durch Al und Ga, Einlagerung von Na, Li, H, Bildung von H-Brücken zwischen den O-Ionen und anderen Fehlermöglichkeiten, die durch analytische Untersuchungen kaum festgestellt werden können, berichtet Verf. über ihre Erklärung durch physikalische Methoden: Dielektrische Verlustmessungen bei niedrigen Temperaturen, paramagnetische Resonanzmessungen und optische Messungen, wobei nicht nur die Konzentration der Fehler im Netzwerk, sondern auch die Art der Fehler erkannt werden kann. Bei Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen, z. B. kurzwelliges UV, Röntgen-, γ-Strahlen, Neutronen, „reagieren" diese Fehler z. T. auf besondere Art, so daß ein Vergleich vor und nach der Bestrahlung zu Aufschlüssen über die Natur der Baufehler führen kann. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Banerjee, S. u. *M. S. Muthana* (Indian Inst. of Techn., Kharagpur, Indien). **Kinetik der Vinylbenzoatpolymerisation.** (J. Polymer Sci. **37**, 476–483, 1959.)

Vinylbenzoat wurde sowohl trocken als auch in Lösung mit Benzoylperoxyd und Azobisisobutyronitril als Initiator bei 79,6° polymerisiert. Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion ist direkt proportional der Monomerenkonzentration und der Quadratwurzel aus der Initiatorkonzentration. Mit steigendem Umsatz nimmt der Polymerisationsgrad zu, was durch Übertragungen erklärt wird. Der Zahlenwert der Übertragungskonstanten des Monomeren, des Initiators und einiger Lösungsmittel werden mitgeteilt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Burke, W. J., S. H. Ruetman u. *H. P. Higginbottom* (Dept. of Chem., Univ. of Utah, Salt Lake City, Uh., USA). **Lineare Phenol-Formaldehyd-Polymere. Synthese von ortho-para-verknüpften Polymeren.** (J. Polymer Sci. **38**, 513–520, 1959.)

Lineare, ortho-para-verknüpfte Phenol-Formaldehydpolymere wurden durch Zusatz einer Tetrahydrofuranlösung von o-Chlorphenolformaldehydpolymeren zu einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die gebildeten Phenol-Formaldehydpolymeren wurden durch die Reaktion mit Hexamethylentetramin sehr viel langsamer vernetzt als die isomeren ortho-ortho-verknüpften Phenol-Formaldehydpolymeren. Infrarotspektren und Acetylierungsversuche standen in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Fukui, K., T. Kagiya, T. Shimidsu, T. Yagi, S. Machi u. *S. Yuasa* (Fac. of Engng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). *M. Hirata* u. *S. Kodama*. **Eine neue katalytische Polymerisation von Olefinen. 1. Metall/Metallhalogenid-Katalysatoren für Hochpolymerisation von niederen Olefinen.** (J. Polymer Sci. **37**, 341–352, 1959.)

Äthylen und Propylen werden bei Gegenwart von Metall/Metallhalogenid-Katalysatoren zu hochpolymeren Produkten polymerisiert. Die Reaktionskinetik wird untersucht. Durch geeignete Wahl eines Halogenidmischkatalysators ‚bestehend aus Titanchlorid und gemahlenem Magnesium, Aluminium oder Zink, gelingt die Synthese eines extrem hochmolekularen Polyäthylens. Das Molekulargewicht liegt in der Größenordnung von einigen Hunderttausend, der Schmelzpunkt bei 120–135°. Die Zugfestigkeit beträgt 100–250 kg/cm², das spezifische Gewicht 0,94–0,95. Die Kristallinität ist beträchtlich höher als bei Hochdruckpolyäthylenen. Die Polymerisation von Propylen führt zu ähnlichen Produkten. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Fukui, K., T. Kagiya, T. Yagi, T. Shimidzu u. *S. Yuasa* (Fac. of Engng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Eine neuartige katalytische Polymerisation von Olefinen. 2. Hochpolymerisation von Äthylen mit Al-$TiCl_4$ als Katalysator.** (J. Polymer Sci. **37**, 353–362, 1959.)

Eine neuartige Polymerisation von Äthylen zu hochmolekularen Produkten mit einem Al-$TiCl_4$-Katalysator wird untersucht. Die Ausbeute an Polymeren nimmt mit höherer $TiCl_4$-Konzentration und mit größerer Menge des verwendeten Al-Metalls zu. Das Maximum des Umsatzes liegt bei 180°. Auch das Molekulargewicht des Polymeren hat bei 180° ein Maximum, ebenso der Schmelzpunkt. Der Reaktionsmechanismus dieser Polymerisation wird diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Furukawa, J., T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa u. *A. Kawasaki* (Dept. of Ind. Chem., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Über die Polymerisation von Propylenoxyd mit Diäthylzink in Anwesenheit von Cokatalysatoren.** (Makromol. Chem. **32**, 90–94, 1959.)

Verschiedene metallorganische Verbindungen wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Propylenoxyd zu polymerisieren. Besonders Zinkdiäthyl hat bemerkenswerte katalytische Eigenschaften, wenn es in Gegenwart von aktivierenden Substanzen benutzt wird.

Sauerstoff, Wasser und Alkohol, die an sich das Zinkdiäthyl rasch zersetzen, sind besonders wirksam als Cokatalysatoren. Es werden Reihenuntersuchungen mit verschiedenen Molverhältnissen Zinkdiäthyl:Aktivator durchgeführt und die entstandenen Produkte nach Ausbeute und Viskositätszahl charakterisiert. Für jedes Katalysatorsystem wurde ein bestimmtes Molverhältnis gefunden, bei dem eine optimale Ausbeute mit der höchsten Viskositätszahl übereinstimmt. Alle hergestellten Polymerprodukte enthalten eine acetonunlösliche Fraktion, die durch Infrarotspektren und Polarisationsaufnahmen als kristallin gekennzeichnet ist. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

German, D. E., B. H. Clampitt u. *J. R. Galli* (Boeing Airplane Comp., Physic. Sci. Staff, Wichita Div. Wichita, Kan., USA). **Polymerisation von Triallylcyanuratpolyesterharzen.** (J. Polymer Sci. **38**, 433–440, 1959.)

Zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus eines speziellen Triallylcyanurat-Polyesterharzes werden Ergebnisse der Differentialthermoanalyse und der Infrarotspektroskopie herangezogen. Es wird gezeigt, daß angenähert ein Viertel der Polyesterdoppelbindungen vom Fumarattyp und nur diese einer Homopolymerisation fähig sind. Bei dem vorliegenden Harz polymerisieren jedoch alle Polyesterdoppelbindungen gemeinsam mit zwei der Triallylcyanurat-Doppelbindungen, erkennbar an einem exothermen Maximum. Aus dem Verlauf dieser Polymerisation wird geschlossen, daß ein wesentlicher Anteil als Copolymerisation verläuft. Die Polymerisation der letzten Triallylcyanuratdoppelbindung gibt, gemeinsam mit der Isomerisierung zur polymerisierten Triallylisocyanuratform, Anlaß zu einem zweiten exothermen Maximum. Die Wechselbeziehung zwischen den gemessenen Polymerisationswärmen und den Infrarotergebnissen spricht für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Ghosez, L. u. *G. Smets* (Lab. de Chim. Macromoléculaire, Univ. Louvain, Belgien). **Polymerisationskinetik von N-Vinylurethan.** (J. Polymer Sci. **37**, 445–454, 1959.)

Es wurden Geschwindigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen bei der Polymerisation von N-Vinylurethan durchgeführt. Reaktionsordnung, Zahlenmittelwert der Molekulargewichte und Übertragungskonstanten werden angeführt. Kettenabbrüche sollen hauptsächlich durch Disproportionierungen erfolgen. Die Ab-

hängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Monomerenkonzentration ist charakteristisch für das Lösungsmittel. In konzentrierten Lösungen nimmt die scheinbare Reaktionsordnung infolge des Einflusses von Kettenübertragung und gekreuztem Kettenabbruch ständig zu.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Graham, R. K., M. S. Gluckman u. *M. J. Kampf* (Res. Div., Rohm and Haas Comp., Bristol, Pa. USA), **Der Einfluss der Alkylgruppe auf die Bestrahlungspfropfung von Methylmethacrylat auf Polyalkylmethacrylate.** (J. Polymer Sci. **38**, 417 bis 423, 1959.)

Bestrahlungen von Lösungen von Polyalkylmethacrylaten in Methylmethacrylat ergibt in verhältnismäßig geringer Ausbeute Pfropfcopolymere für Butyl, Lauryl, Stearyl, Isopropyl, 2-Äthylhexyl, Cyclohexyl oder Neopentyl als Alkylgruppe. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß aus der relativen Größe der Anregungsenergie für die Polymerisation des Monomeren und die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in der Kette des Polymeren keine Voraussagen über die Aufpfropfungsausbeute gemacht werden können.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Heiss, H. L., F. P. Combs, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders u. *E. E. Hardy* (Mobay Chemical Co., New Martinsville, W., Va., USA). **Einfluß von Säuren und Basen auf die Darstellung von Polyurethanen.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 929–934, 1959.)

Die Bildung von Polyurethanvorstufen durch Reaktion von Polyolen mit überschüssigem Diisocyanat ist sehr empfindlich gegen Spuren von sauren oder basischen Zusätzen. Diese Verunreinigungen beeinflussen das Ausmaß der Kettenverlängerung und -Verzweigung. Daher beeinflussen sie auch die Art der erhaltenen Vorstufen. Einstellen des Reaktionsgemisches auf saure Reaktion begünstigt die Kettenverlängerungsreaktion, so daß mehr lineare Produkte erhalten werden. Soll mehr Allophanat- oder Biuretverzweigung auftreten, so können kontrollierbare Verzweigungsgrade erhalten werden, wenn man die niedermolekularen, linearen Vorstufen verschieden lange Zeiten auf Temperaturen über 100° hält. Bei den meisten Versuchen wurden 2,4 Toluyldiisocyanat und ein Polyäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 400 benutzt. Andere Diisocyanate und Polyole verhielten sich jedoch ähnlich.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Hill, D. R. J. u. *L. Valentine* (Dept. of Textile Inds., Univ. of Leeds, Großbritannien). **Die Polymerisation von Allylidendiacetat.** (J. Polymer Sci. **37**, 455–468, 1959.)

Es wurde die Polymerisation von Allylidendiacetat bei Anregung mit Benzoylperoxyd untersucht. Die kinetischen Messungen wurden dilatometrisch bei 50, 60 und 80° und bei jeder Temperatur über einen großen Bereich der Startkonzentration durchgeführt. Proben der Polymeren wurden isoliert und auf Molekulargewicht und Gehalt an Starterbruchstücken untersucht. Alle Versuche sprachen dafür, daß die Polymerisation von Allylidendiacetat nach dem als verzögernde Kettenübertragung beschriebenen Typus verläuft. Ein kinetisches Schema, welches je nach der Richtung der Wasserstoffübertragung die Bildung zweier verschiedener Arten von Monomerradikalen vorsieht, wird vorgeschlagen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kilb, R. W. (General Electric Res. Lab., Schenectady, N.Y., USA). **Bestimmung der Verzweigungen in willkürlich verzweigten polydispersen Polymersystemen.** (J. Polymer Sci. **38**, 403–415, 1959.)

Methoden zur Bestimmung des Verzweigungsgrades bei einem statistisch verzweigten Polymeren mit tetrafunktionellen Verzweigungsstellen werden angegeben. Die brauchbarste Methode ist der Vergleich der Viskositätszahl des verzweigten Polymers mit der Viskositätszahl des entsprechenden linearen Polymers mit gleichem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts. Eine Übereinstimmung mit früher publizierten experimentellen Ergebnissen an Polymeren von bekanntem Verzweigungsgrad wird festgestellt. Das Verhältnis von mittlerem Fadenendabstandsquadrat zum Gewichtsmittel des Molekulargewichts soll vom Verzweigungsgrad unabhängig sein, so daß Lichtstreuungsmessungen allein nicht zur Bestimmung des Verzweigungsgrades ausreichend sind.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Laita, Z. u. *Z. Machanek* (Res. Inst. of Macromolecular Chem. Brno, ČSR). **Die Kinetik der radikalischen Polymerisation von Äthylen. 2. Die Bestimmung des kinetischen Koeffizienten.** (J. Polymer Sci. **38**, 459–469, 1959.)

Durch Versuche mit intermittierender Beleuchtung wurden die Geschwindigkeitskonstanten für Monoradikalabbruch, gegenseitigen Abbruch und Wachstum bei 83° ermittelt. Es wurde gefunden, daß Monoradikalabbruch nur durch Azoisopropan hervorgerufen wird. Die Startgeschwindigkeit wurde sowohl durch Messung von Molekulargewichten als auch nach der Inhibitormethode bestimmt. Aus einem Vergleich der Ergebnisse folgt, daß die Abbruchreaktion vorwiegend eine Disproportionierung ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Matsumoto, M., J. Ukida, G. Takayama, T. Eguchi, K. Mukumoto, K. Imai, Y. Kazusa u. *M. Maeda* (Research. Lab., Kurashiki Rayon Co., Okayama, Japan). **Der Einfluß von Estern, Aldehyden und von verschiedenen Verunreinigungen auf die Polymerisation von Vinylacetat.** (Makromol. Chem. **32**, 13–36, 1959.)

Es wurde der Einfluß von aliphatischen Estern, Aldehyden und von Verunreinigungen, die im Vinylacetat meist vorhanden sind – wie Monovinylacetylen, Divinylacetylen u. a. –, auf die Polymerisation von Vinylacetat untersucht. Ester und gesättigte aliphatische Aldehyde, z. B. Methylacetat, Äthylacetat, Isopropylacetat, Dimethyloxalat usw., Acetaldehyd, Butyraldehyd usw. wirken nur als Kettenüberträger. Die Übertragungskonstanten dieser Substanzen wurden bestimmt. Ungesättigte Aldehyde, wie Crotonaldehyd oder auch Benzaldehyd, ferner Mono- und Divinylacetylen, wirken als Verzögerer. Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Vinylacetat in Gegenwart solcher Verzögerer wurde durch eine kinetische Gleichung, die erstmals von *Kice* benutzt wurde, analysiert; die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten wurden bestimmt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Ogata, N. (Nylon Lab. of the Toyo Rayon Co., Nagoya, Japan). **Studien über Polymerisation von polymerem ε-Caprolactam und Depolymerisation des Produktes. 7. Die Amid-Austauschreaktion.** (Makromol. Chem. **30**, 212–224, 1959.)

Die Umamidierungsreaktion zwischen substituiertem Säureamid (Transamid) und ε-Capro-

lactam (Cis-Amid) wurde untersucht und bestätigte, daß trans-trans- und trans-cis-Amide eine Austauschreaktion eingehen, nicht aber cis-cis-Amide. Die Austauschreaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$R_1CONHR_2 + R_3CONHR_4 \rightarrow R_3CONHR_2 + R_1CONHR_4 .$$

Die Untersuchungen werden so ausgeführt, daß die zu untersuchenden Amide in verschiedenem molaren Verhältnis gemischt und in einem Salzbad auf Temperaturen über 200° bis zur Einstellung des Gleichgewichtes erhitzt werden. Die Reaktionsprodukte werden chromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt. Für die Polymerisation von ε-Caprolactam in Gegenwart von Wasser wird auf Grund der Versuchsergebnisse angenommen, daß die Umamidierung zwischen den Amidgruppen der Kettenmoleküle und des ε-Caprolactams sehr viel schneller verläuft als die Reaktion zwischen den Kettenendgruppen und dem ε-Caprolactam.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Suzuki, M., H. Miyama u. *S. Fujimoto* (Dept. of Chem., Defense Acad., Yokosuka, Japan). **Copolymerisation von Vinylacetat und Methylmethacrylat.** (J. Polymer Sci. **37**, 533–540, 1959.)

Die Geschwindigkeit der Copolymerisation von Styrol-Vinylacetat und Methylmethacrylat-Styrol wurde bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der beiden Monomeren nach der Thermistormethode gemessen. Im Styrol-Vinylacetat-System bedingt der große Unterschied der Reaktivitätsverhältnisse der beiden Monomeren eine so große Fehlergrenze für die Φ-Werte in der Gleichung von *Walling*, daß keine wesentlichen Regelmäßigkeiten in der Abhängigkeit der Φ-Werte vom Mischungsverhältnis festgestellt werden konnten, im Gegensatz zum Methylmethacrylat-Styrol-System, wo der Unterschied der beiden Reaktivitätsverhältnisse nicht so groß ist. Es ergibt sich, daß im Methylmethacrylat-Styrol-System die Abbruchkonstante für ungleichartige Radikale größer als für gleichartige Radikale ist. Außerdem ist die Geschwindigkeitskonstante für die normale gekreuzte Abbruchreaktion ungefähr dreimal so groß wie die der gekreuzten Abbruchreaktion bei Anwesenheit einer der Endgruppe benachbarten Einheit.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Wielicki, E. A., C. J. Boone, R. D. Evans u. *M. R. Lytton* (Res. and Develop. Div. American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). *Summers, H. B.* jr. u. *G. W. Hedrick*. **Copolymere aus Pin- und Homopinsäureester.** (J. Polymer Sci. **38**, 307 bis 318, 1959.)

Copolymere aus Äthylenpinat-4,4′-biphenyldicarboxylat, Äthylenhomopinat-4,4′-biphenyldicarboxylat und Äthylenpinat-Terephthalat wurden im Laboratoriumsmaßstab durch Umesterungsreaktionen dargestellt. Die Film- und Faserbildungseigenschaften der Polymeren wurden untersucht. Sowohl Pin- als auch Homopinsäureester sind bei der Polymerisationstemperatur von 250 bis 290° genügend lange Zeit thermisch stabil, um hochmolekulare Copolyester zu bilden. Die Kristallitschmelzpunkte von Polyäthylen-Terephthalat zeigten eine kontinuierliche Abhängigkeit über den untersuchten Konzentrationsbereich, während beim Diphenylsystem in der Schmelzpunkts-Zusammensetzungskurve bei einer Konzentration von 30–40 Molprozent Pinat oder Homopinat eine Diskontinuität auftrat.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Borchers, H., H. Jordan, R. Schwarzwälder (Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde der T.H. München). **Überblick über den derzeitigen Stand der Rekristallisationsforschung.** (Metall **13**, 12–19, 1959.)

Nach Besprechung der neueren Untersuchungsbefunde und Anschauungen auf dem Gebiet der Erholung, der Polygonisation und der Rekristallisation in situ werden die verschiedenen Kernbildungstheorien dargelegt. Die alte (klassische) Kernbildungstheorie kann auch heute noch nicht vollständig verworfen werden, wenngleich den sogenannten Blockhypothesen immer mehr Beachtung im Schrifttum eingeräumt werden muß. Bei der Erörterung des Kernwachstums wurde festgestellt, daß weder im Hinblick auf den atomistischen Vorgang noch bezüglich der Triebkräfte eine einheitliche Auffassung besteht. Während heute allgemein bei der Kornvergrößerung und bei der Rekristallisation die Oberflächenspannung als Energiequelle angesehen wird, wird teilweise das Kernwachstum auch als eine Folge der Grenzflächenenergie betrachtet. Diese Annahme stützt sich darauf, daß die Verformungsenergie schon weitgehend in den Stadien vor der eigentlichen Rekristallisation, nämlich bei der Subkorngrenzenwanderung, abgebaut worden sein soll. Die sekundäre Rekristallisation wurde getrennt von der Kornvergrößerung behandelt. Als Beitrag zur Rekristallisationspraxis wird ein zweckmäßiges Diagramm vorgeschlagen, das die Korngröße nach Beendigung der primären Rekristallisation in Abhängigkeit vom Verformungsgrad und der Glühtemperatur zeigt und die notwendige Glühdauer angibt. Ergänzend wird eine tabellarische Darstellung empfohlen, aus welcher die Toleranz in der Glühzeit zur Erzielung einer bestimmten Korngröße abgelesen werden kann. Ferner wird darauf aufmerksam gemacht, wann durch niedrigere Glühtemperaturen und längere Glühzeiten günstige Korngrößen erreicht werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Brindley, G. W. u. *M. Nakahira* (Coll. of Mineral Inds., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Penn., USA). **Die Kaolinit-Mullit-Reaktionsreihe. 2. Metakaolin.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 314–318, 1959.)

Mittels Einkristall-Rotationsaufnahmen (Kristallgröße ~ 0,1 mm) zwischen 490° und 850° wird die Umwandlung von Kaolinit in Metakaolin und oberhalb 850° dessen weitere Umwandlung in eine Spinellphase verfolgt. Metakaolin besitzt zweidimensionalen Aufbau nach der *a*- und *b*-Ebene, doch geht bei seiner Bildung aus Kaolinit die Ordnung nach der *c*-Achse verloren. Dabei werden mit dem Austritt von H_2O die Al—O(OH)-Oktaederschichten des Kaolinits wesentlich stärker verändert als die tetraedrischen Si—O-Schichten. Als Ionenabstände ergeben sich im Metakaolin für Si—O 1,64 und 1,65 Å wie im Dickit, für Al—O 1,84 und 1,85 Å, für O—O 2,66 Å. Jedes Al-Ion ist von 2 an Si gebundenen O-Ionen umgeben. Die Valenzen sind abgesättigt. Dieser Umwandlungsprozeß ist nur bei grobkristallinem Kaolinit verfolgbar, nicht bei mikrokristallinem, weshalb frühere Autoren ihn nicht festgestellt haben. Die Ergebnisse werden dann denen von *Tscheichwili, Büssem* und *Weyl* (Ber. Dt. Keram. Ges. **20**, 1939, 249) entgegengestellt, die die Bildung von γ—Al_2O_3 als Reaktionsprodukt annahmen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

f) Biologie und Medizin

Freeman, T. (Natl. Inst. for Med. Res., The Ridgeway, London, Großbritannien). **Das biologische Verhalten von normalem und denaturiertem Human-Serumalbumin.** (Clin. Chim. Acta **4**, 788–792, 1959.)

Zur Prüfung der Frage, ob sich beim Serumalbumin-Stoffwechsel des Menschen markierte Proteine in gleicher Weise wie unmarkierte native verhalten, wurden zwei biologische Testmethoden zum Nachweis solcher Proteinmolekeln angewandt, die soweit verändert sind, daß sie sich im Körper verschieden von nativen Proteinen verhalten. Im ersteren Falle nützte man das Verbleiben von stark denaturierten Proteinen in Organen aus. Bei dieser Testmethode läßt sich die Hauptmenge des denaturierten Proteins in der Rattenleber 15 Min. nach intravenöser Injektion nachweisen. Bei der zweiten Testmethode wurde solchen Kaninchen, die sich als tolerant gegenüber Plasmaproteinen des Menschen erwiesen, das markierte Protein intravenös eingespritzt und die Zeit des Verlustes seiner halben Aktivität gemessen. Es zeigte sich, daß verabreichtes denaturiertes Protein während einer Periode von einer Woche oder länger schneller ausgeschieden wird als normales Protein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koch, R. (Radiol. Inst. d. Univ. Freiburg i. Br. u. Inst. f. organ. Chem. u. Biochem. der Univ. Stockholm, Schweden). **Zur Strahlenschutzwirkung eines SH-haltigen Vitamin B_6-Derivates.** (Acta chem. Scand. **12**, 1873–1875, 1958.)

Als erste cyclische Verbindung mit freier SH-Gruppe, die Strahlenschutzwirkung zeigt, wurde das 3-Mercaptomethyl-4-hydroxymethyl-5-hydroxy-6-methylpyridin, ein Derivat des Vitamins B_6, festgestellt. Die letale Dosis (LD_{50}-Wert) konnte bei Ratten durch parenterale oder perorale Applikation von 3-Mercaptomethyl-4-hydroxymethyl-5-hydroxy-6-methylpyridin vor Ganzkörperröntgenbestrahlung gegenüber dem bei Kontrolltieren festgestellten Wert um etwa 15% herabgedrückt werden. Im Gegensatz dazu zeigte das einfache 3-Mercaptomethylpyridin keinerlei Schutzwirkung, wenn es 5 Minuten vor dem Strahleninsult Mäusen in wäßriger Lösung intraperitoneal verabreicht wurde, weshalb die Schutzwirkung des 3-Mercaptomethyl-4-hydroxymethyl-5-hydroxy-6-methylpyridin nicht an die Pyridoxinfunktion gebunden sein kann. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schramm, G. u. *B. Röttger* (Max-Planck-Inst. f. Virus-Forsch., Tübingen). **Untersuchungen über das Tabakmosaikvirus mit fluoreszierenden Antikörpern.** (Z. Naturforschg. **14b**, 510–515, 1959.)

Ein Verfahren zur Untersuchung pflanzlicher Gewebe mit Hilfe fluoreszierender Antikörper wurde ausgearbeitet. Tabakpflanzen wurden in bestimmten Zeitabständen nach der Infektion mit Tabakmosaikvirus untersucht. Dabei zeigte es sich, daß das Virusprotein bereits 45 Stunden nach der Infektion nachzuweisen ist. Da in Kernen und Chloroplasten kein Virusprotein nachzuweisen war, wird geschlossen, daß die Synthese des Virusproteins ausschließlich im Cytoplasma stattfindet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tischer, I. (Robert-Koch-Inst., Abt. f. Bakteriol. u. Seuchenforsch., Berlin). **Versuche zur Hämagglutination durch Influenzavirus. 1. Die Veränderung der Hämagglutinationsfähigkeit von Influenzavirus durch UV-Bestrahlung.** (Z. Naturforschg. **14b**, 515–522, 1959.)

An drei Influenza-Virusstämmen wurde nach kurzer UV-Bestrahlung ein Anstieg des Hämagglutinationstiters beobachtet. Dieser Effekt wird auf Inaktivierung eines am Virus haftenden Inhibitors zurückgeführt. Die Hämagglutinationsfähigkeit ging vollständig verloren, wenn die UV-Bestrahlung über längere Zeiträume ausgedehnt wurde. Durch Aufnahme der UV-Dosis-Effektkurven für Virus mit und ohne Inhibitor ließ sich zeigen, daß die Ausbildung eines Maximums der Inaktivierungskurve für den Virus mit Inhibitor auf die Überlagerung zweier, einander entgegenwirkender Prozesse zurückzuführen ist. Durch UV-Bestrahlung wird nämlich der Inhibitor inaktiviert und gleichzeitig auch das Virusprotein strukturell verändert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wallach, D. F. H., P. A. Maurice, B. B. Steele u. *D. M. Surgenor* (Dept. of Biolog. Chem., Harvard Med. School, Protein Found., u. J. Collins Warren Labs. of the Huntington Memorial Hosp. of Harvard Univ. at the Massachusetts General Hosp., Boston, Mass., USA). **Untersuchungen über die Beziehung zwischen dem kolloiden Zustand und der die Klumpung fördernden Aktivität von reinen Phosphatidäthanolaminen.** (J. Biol. Chem. **234**, 2829–2834, 1959.)

Reine Ei-Phosphatidyläthanolamine zeigen in aus gereinigten Proteinkomponenten bestehenden Blutkoagulationssystemen eine derjenigen der Blutplättchen entsprechende Aktivität, vorausgesetzt, daß sie in Form kolloider Teilchen suspendiert sind. Die die Klumpung auslösende Aktivität dieser Teilchen ist an ihr Verhalten als Kolloide geknüpft, welches von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, wie Grad der Nichtsättigung der Fettsäuren im Phospholipid, ferner p_H-Wert, Temperatur und Ionenzusammensetzung des Suspensionsmediums. Das Verhalten dieser Substanzen im untersuchten System läßt vermuten, daß es sich bei den aktiven Micellen um bimolekulare Blättchen von begrenzter Größe, Dicke und Oberflächenstruktur handelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Campbell, D. S. E., D. Cathcart, C. H. Giles und *S. M. K. Rahman* (Dept. of Chem. Technol., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Großbritannien). **Optische Untersuchungen über den physikalischen Zustand von Farbstoffen, die an festen Oberflächen adsorbiert sind.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1631–1643, 1959.)

Zu den Untersuchungen wurde die Beobachtung ausgenutzt, daß das Absorptionsmaximum von Benzopurpurin B 4 sich mit zunehmender Assoziation nach kleineren Wellenlängen verschiebt. Aus den Spektrogrammen des Farbstoffes in Folien aus regenerierter Cellulose und aus Gelatine – als Modelle für Cellulose- und Proteinfasern – kann geschlossen werden, daß der Farbstoff in Cellulose heterodispers ist, in dem Sinne, daß er teils in monodisperser, teils in aggregierter Form vorliegt. In Gelatine ist der Farbstoff noch mehr aggregiert. Phenol, von dem bekannt ist, daß es als Zusatz zur wäßrigen Farbstofflösung die Aggregation unterdrückt, hat bei Farbstoffen in Cellulose- oder Gelatinefolien den gleichen Einfluß auf die Extink-

tion wie in wäßrigen Lösungen. Auch diese Feststellung wird als ein Hinweis auf die Aggregation des adsorbierten Farbstoffes angesehen. Schließlich deutet auch die Abhängigkeit der optischen Dichte von der Konzentration verschiedener Farbstoffe darauf hin, daß diese im adsorbierten Zustand teilweise aggregiert sind. *H. Lange* (Düsseldorf)

Garner, F. H. und *P. Mina* (Dept. of Chem. Engineering, Univ., Birmingham, Großbritannien). **Oberflächenalterung an Grenzflächen „Flüssig/Flüssig". 1. Kalibrierung bei der Methode des kontrahierenden Strahls.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1607 bis 1615, 1959.)

Die Brauchbarkeit der Methode zur Messung von verhältnismäßig kurzzeitigen Änderungen der Grenzflächenspannung γ an frisch gebildeten Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten wird unter Verwendung einer im einzelnen beschriebenen Apparatur geprüft. Mit Hilfe von 5 verschiedenen Flüssigkeitspaaren mit der gleichen Dichte, aber verschiedenem γ wurden Eichkurven für zwei verschiedene Mundstücke aufgenommen. Mit Hilfe dieser Eichkurven wurde γ zwischen wäßrigen Hexanollösungen und Paraffinöl als Funktion der Zeit t nach Bildung der Grenzfläche bis zu etwa 0,7 sec gemessen. Dabei wurden mit beiden Mundstücken übereinstimmende γ,t-Kurven erhalten.

H. Lange (Düsseldorf)

Garner, F. H. und *P. Mina* (Dept. of Chem. Engineering, Univ., Birmingham, Großbritannien). **Oberflächenalterung an Grenzflächen „Flüssig-Flüssig". 2. Einfluß der Kettenlänge und der Struktur organischer Verbindungen in Wasser.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1616–1626, 1959.)

Mit der im vorhergehenden Referat beschriebenen Methode wurde die Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung γ zwischen wäßrigen Lösungen von Alkoholen, Aminen, Säuren sowie verschiedenen zyklischen Verbindungen gegen Paraffinöl gemessen. Aus den beobachteten Daten wird geschlossen, daß der zeitliche Verlauf von γ nicht durch gewöhnliche Diffusion, sondern durch eine der Adsorption vorgelagerte Energieschwelle bestimmt wird, deren Höhe mit steigender Kettenlänge abnimmt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird ferner durch die Struktur der hydrophoben Gruppe beeinflußt, jedoch nicht durch die Art und Stellung der hydrophilen Gruppe.

H. Lange (Düsseldorf)

Gruber, E. (Tennenbronn, Schwarzwald). **Mechanischer und elektrischer Kontakt zwischen rauhen Oberflächen.** (Elektrotechn. Z.–A. **80**, 745–748, 1959.)

Untersucht werden die Verhältnisse am ruhenden Kontakt bei rauhen Oberflächen. Eine mathematische Kennzeichnung für die Oberfläche wird aufgestellt und hierdurch die Berührungsfläche berechnet. Als Ergebnis wird gefunden, daß die wahre Kontaktfläche über ein Potenzgesetz vom Kontaktdruck abhängt. Die Erweiterung dieser Betrachtung führt auf ein Potenzgesetz für den Kontaktwiderstand, das durch Messungen bestätigt ist. Es wird davon abgesehen, bei diesen Überlegungen den Einfluß von Fremdschichten zu berücksichtigen.

F. Peters (Hagen/W.)

Inoue, Y., A. Osugi, T. Nagasaka u. *I. Mutooka* (Fac. of Engg., Kobe Univ., Nagata-ku, Kobe, Japan). **Untersuchungen von Reaktionen in wäßriger Lösung durch Bildung der Grenzflächenmembran. 8. Untersuchungen mit der Schlieren-Methode.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 807–812, 1959.)

Die Ionenverteilungen zu beiden Seiten der Grenzflächen der Lösungen wurden mittels der Schlierenmethode untersucht. Dabei ergaben sich verschiedene Arten von Grenzflächen: 1. Die stabile Oberfläche, wie sie z. B. bei $CaCl_2/Na_2CO_3$ auftritt: hier diffundieren die Ionen zu beiden Seiten ungestört. 2. Die „zitternde" Grenzfläche, wofür das System $AlCl_3$/NaOH ein Beispiel ist: hier wird der Ionentransport durch eine Triebkraft gesteuert. 3. Im Falle des $ZnCl_2/Na_2S$-Systems werden „Risse" in der Membran beobachtet: hier tritt eine starke elektrische Doppelschicht auf, ähnlich derjenigen, wie sie beim Ionentransport in Elektrodenprozessen beobachtet wird. 4. In den Systemen $ZnCl_2/NaH_2PO_4$ und $ZnCl_2/(NH_4)_2HPO_4$ ergibt die Analyse ein ähnliches Bild wie im Falle 2; hier wird keine Grenzfläche gebildet, sondern der Übergang ist gleitend. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Inoue, Y. u. *Y. Kanazi* (Fac. of Engg., Kobe Univ., Nagata-ku, Kobe, Japan). **Untersuchungen von Reaktionen in wäßriger Lösung durch Bildung der Grenzflächenmembran. 9. Das sich aus den UV-Absorptionsspektren der Membranen ergebende eigenartige Phänomen und der Einfluß von grenzflächenaktiven Substanzen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 812–817, 1959.)

Bei der Untersuchung der verschiedenen Arten von Grenzflächenmembranen, die man als durch die elektrische Doppelschicht bedingt betrachtet, wurden bei Untersuchung der UV-Absorptionsspektren folgende Ergebnisse erzielt: Das spezifische Phänomen hängt von den Besonderheiten der einzelnen Membranen ab, welche wiederum durch die elektrische Doppelschicht in den Membranen bedingt sind. Die Geschwindigkeit der Fällungsreaktion wird bei den sehr stabilen Membranformen qualitativ durch die Abnahme des Durchtritts angezeigt. Im System $CaCl_2/Na_2CO_3$ (sehr stabile Form) wird eine Orientierung des $CaCl_2$ an der Membran beobachtet. Aus den Spektren des Systems $AlCl_3$/NaOH ist zu erkennen, daß das lösliche basische Aluminiumsalz in der Membran entsteht (sogenannte „zitternde" Membran). Nach den Spektren des $ZnCl_2/Na_2S$-Systems, bei dem Risse in der Membranoberfläche auftreten, ändert sich die Durchtrittsgeschwindigkeit nur sehr wenig, da in diesem Falle eine starke elektrische Doppelschicht gebildet wird. Im allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von grenzflächenaktiven Substanzen beeinflußt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kneschke (Freiberg). **Über die Feinheit und Gleichmäßigkeit eines Mahlgutes.** (Z. VDI **101**, 413 bis 418, 1959.)

Ausgehend von der Oberflächenverteilung des Körnerkollektivs eines Mahlgutes werden die Mahlgut-Kenngrößen „Feinheit" und „Gleichmäßigkeit" durch den Mahlwert und die Streuung der Verteilung festgelegt. Beide Korngrößen sind durch die Rückstandsfunktion analytisch charakterisiert. Die für diesen Zusammenhang abgeleiteten Gleichungen gelten für jedes beliebige Mahlgut und werden insbesondere auf ein *Rosin-Rammler*sches Mahlgut angewendet. *F. Peters* (Hagen/W.)

Pulliam, G. R. (Douglas Aircraft Comp., Inc., Long Beach, Cal., USA). **Abscheidungen in mikroskopischen Spaltrissen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 477–482, 1959.)

Das Bestreben eines Spaltrisses, seine Oberflächenenergie zu vermindern, führt zu einer Verminderung des Gleichgewichtsdampfdruckes an der Spaltspitze gegenüber dem an der ebenen Oberfläche. Es wird eine Gleichung entwickelt, die beide miteinander in Beziehung bringt und die ein Ausdruck der Füllgeschwindigkeit von Spaltrissen ist. Durch Messung der Füllgeschwindigkeit von Spaltrissen in NaCl- und KCl-Einkristallen durch Einführung von entsprechenden gesättigten Lösungen oder von destilliertem Wasser bei 20°–30° wird diese Gleichung bestätigt. Bei Verwendung von destilliertem Wasser beginnt das Wachstum der Spaltanfüllung durch die Bildung einer übersättigten Lösung sofort. Die Spaltanfüllung verläuft um so rascher, je kleiner der Spaltwinkel ist,
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ross, S., E. S. Chen (Dept. of Chem., Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y., USA). *P. Becher* und *H. J. Ranauto* (Atlas Powder Comp., Wilmington, Del., USA). **Spreitungskoeffizienten und Verhältnis zwischen hydrophiler und lipophiler Gruppe bei wäßrigen Lösungen von Emulgatoren.** (J. Physic. Chem. **63**, 1681–1683, 1959.)

Bestimmte Beziehungen zwischen der Stabilität von O/W- sowie W/O-Emulsionen und dem Spreitungskoeffizienten S der dispersen, flüssigen Phase auf der 1% Emulgator enthaltenden kontinuierlichen Phase konnten experimentell festgestellt werden. Bei O/W-Emulsionen wird die größte Stabilität mit schwach negativem S – etwa 1 dyn/cm – erreicht. Für die Stabilität von W/O-Emulsionen ist ein möglichst großer negativer Wert von S günstig. Die konventionellen HLB-Zahlen (HLB = „hydrophile lipophile balance") lassen sich als Funktion von S darstellen.
H. Lange (Düsseldorf)

Turuizumi, A. (Nagoya Municipal Industr. Res. Inst., Atsuta-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über die Porenstruktur von Aktivkohlen. 5. Die Adsorptionsenergie von Stickstoff, Methan, Kohlendioxyd und Äthylen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 949–956, 1959.)

Die Adsorptionswärmen von Stickstoff, Methan, Kohlendioxyd und Äthylen an zwei verschiedenen Zuckerkohlen, sowie an Molekularsieb 5A wurden experimentell bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit denjenigen verglichen, die sich bei der Berechnung der potentiellen Energie der Adsorption nach den Formeln von *London* u. *de Boer* ergaben, wenn einige Voraussetzungen über Form und Größe der molekularen Wechselwirkung gemacht wurden. In sämtlichen geprüften Fällen ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten, was dafür spricht, daß die Porenstruktur dieser Adsorbentien zutrifft, wie sie früher experimentell bestimmt wurde. Es wird darauf hingewiesen, daß man für jedes Adsorbens findet, daß eine kritische Temperatur proportional der Größe der Adsorptionsenergie ist, was darauf schließen läßt, daß die hier beobachtete Art der Adsorption hauptsächlich auf Dispersionskräfte zurückzuführen ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Turuizumi, A. (Nagoya Municipal Industr. Res. Inst., Atsuta-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über die Porenstruktur von Aktivkohlen. 6. Die Adsorption von n-Monocarboxyl-Säuren. 1. Teil.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 951 bis 956, 1959.)

Untersucht wurde die Adsorption von n-Monocarboxylsäuren sowohl aus der Dampfphase wie aus wäßriger Lösung an zwei verschiedenen Zuckerkohlen sowie an nichtporösem Ruß. Die untersuchten Adsorbentien mit sehr unterschiedlicher Porenstruktur wurden ausgewählt, da sie in der Lage sind, die verschiedenen Möglichkeiten des Adsorptionsvermögens zu demonstrieren. Es wurde beobachtet, daß in einigen Fällen die *Traube*sche Regel gilt, in anderen wiederum nicht. Diese Unterschiede im Adsorptionsverhalten werden auf unterschiedliche Teilchendimensionen der Säuremolekeln, unterschiedliche Porengrößen und unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Säuremolekeln und Wasser zurückgeführt. Es wird geschlossen, daß bei der Adsorption aus einem wäßrigen System die Behinderung durch die Molekeln des Wassers eine wesentliche Rolle spielt. Es ist anzunehmen, daß durch die Porengrößen des Adsorbens eine gewisse „Siebung" der Säuremolekeln erfolgt. Die Meßergebnisse sprechen außerdem dafür, daß man die Säuremolekeln stets als kugelförmig bei der Adsorption annehmen darf, gleichgültig, ob sie aus der Dampfphase oder aus Lösung adsorbiert werden, doch ergeben sich hier einige Diskrepanzen im Falle von Ameisen- und Essigsäure. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Bartell, L. S. und *R. J. Ruch* (Dept. of Chem., Iowa State Coll., Ames, Ia., USA). **Die Benetzung unvollständiger monomolekularer Schichten. 2. Beziehung zur Molekülgröße und -form.** (J. Physic. Chem. **63**, 1045–1049, 1959.)

Untersucht wurde die Benetzung monomolekularer Schichten von Oktadecylamin, die auf einer verchromten ebenen Unterlage adsorbiert waren, durch mehrere organische Flüssigkeiten mit nahezu gleicher Oberflächenspannung. Es wurden sowohl vollständige, dicht gepackte Monoschichten verwendet, als auch solche, die durch Eintauchen in Lösungsmittel in verschiedenem Maße abgebaut waren. Die Flüssigkeiten waren n-Tetradekan, n-Hexadekan, 1,3,5-Trimethylbenzol und ein Polymeres von durchschnittlich fünf Chlortrifluoräthylen-Einheiten mit endständigen Cl-Atomen. Auf der vollständigen Monoschicht waren die Randwinkel aller Flüssigkeiten annähernd gleich. Für die Abhängigkeit des Randwinkels vom Grad des Abbaus der Monoschicht ergeben sich jedoch charakteristische Unterschiede für die verschiedenen Flüssigkeiten. Bei den beiden n-Alkanen hat der anfängliche Abbau nur einen geringen Einfluß: oberhalb von etwa 40% Abbau sinkt der Randwinkel jedoch rapide bis auf Null ab. Bei den beiden anderen Flüssigkeiten sinkt der Randwinkel schon zu Beginn des Abbaus erheblich. Analoge Unterschiede ergaben sich bei der Untersuchung der von einem zurückweichenden Tropfen auf der Monoschicht hinterlassenen Spuren. Die Ergebnisse lassen sich durch die Vorstellung deuten, daß die Moleküle je nach ihrer Gestalt in ganz verschiedenem Maße fähig sind, in die Lücken der partiell abgebauten Monoschicht einzudringen und die ursprüngliche Orientierung, wie sie in der vollständigen Schicht vorhanden war, zu stabilisieren.
H. Lange (Düsseldorf)

Fowkes, F. M., G. S. Ronay und *M. J. Schick* (Shell Develop. Comp., Emeryville, Cal., USA). **Monomolekulare Schichten im Gleichgewicht mit**

Öllinsen auf Wasser. 2. Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes vom p_H-Wert und von der Konzentration grenzflächenaktiver Stoffe. (J. Physic. Chem. **63**, 1684–1686, 1959.)

Der Gleichgewichts-Spreitungsdruck π_w von Öl, in welchem grenzflächenaktive Stoffe (langkettige, organische Säuren, Basen, Amide) gelöst sind, auf wäßrigen Pufferlösungen zeigt eine für die Art des grenzflächenaktiven Stoffes charakteristische Abhängigkeit vom p_H-Wert. Mit steigendem p_H nimmt π_w bei Säuren zu, bei Aminen ab. Bei Amiden bleibt π_w konstant. Bei einer Mischung aus Säuren und Amin durchläuft π_w ein Maximum beim Neutralpunkt. Diese Befunde können praktisch ausgenutzt werden, um die Art von grenzflächenaktiven Substanzen, die sich in einem Öl befinden, zu ermitteln. Die Konzentrationsabhängigkeit von π_w kann bei Messungen der Adsorption von grenzflächenaktiven Stoffen aus einer Ölphase nützlich sein. *H. Lange* (Düsseldorf)

Rosano, H. L. und *G. Karg* (Lever Brothers Co. Res. Center, Edgewater, N. J., USA). **Die Desorption von Natriumdodecylsulfat, welches auf einem wäßrigen Substrat gespreitet ist.** (J. Physic. Chem. **63**, 1692–1695, 1959.)

Wird Natriumdodecylsulfat auf einem wäßrigen Substrat gespreitet, sinkt der Spreitungsdruck p des Films mit der Zeit ab. Das ist auf eine Desorption ins Substrat zurückzuführen. Wird der zeitliche Verlauf von p gemessen, kann man mit Hilfe einer empirischen Gleichung für die Zeitabhängigkeit auf den Zeitpunkt des Spreitens zurückextrapolieren. Das ist jedoch praktisch nur dann möglich, wenn man durch Zugabe eines Elektrolyten zum Substrat dafür sorgt, daß die Desorptionsgeschwindigkeit nicht zu groß ist. Mit diesem Verfahren kann das zweidimensionale Zustandsdiagramm auch bei löslichen Filmen ermittelt werden. Durch Ausdehnung der Messungen in das Gebiet sehr kleiner Oberflächenkonzentrationen, wo der Film ideal gasförmig ist, kann das Molekulargewicht des gespreiteten Stoffes bestimmt werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

Tamai, Y. (Aeronautical Res. Inst., Univ. of Tokyo, Japan). **Die Struktur und Schmierfähigkeit adsorbierter fettiger Filme.** (J. Physic. Chem. **63**, 1283–1286, 1959.)

Der Reibungskoeffizient für Filme von Myristinsäure und Cetylalkohol, die auf Stahloberflächen adsorbiert waren, wurde nach einer Pendelmethode, bei welcher die Reibung wiederholt auf derselben Fläche erfolgt, in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Filme wurden durch Herausziehen der Stahlunterlage teils aus der Lösung in einem organischen Lösungsmittel, teils aus der Schmelze aufgebracht. Bei dem Überschreiten der Temperatur, bei welcher der Film flüssig wird, nimmt die Reibung stark ab. Das wird damit erklärt, daß bei einem flüssigen Film der beim vorhergehenden Reibungsschritt beschädigte Bereich des Films sogleich wiederhergestellt wird. Aus den Messungen ergibt sich ferner, daß mit Myristinsäure aus einer Lösung in Cetan ein gemischter Film erhalten wird. Phasenübergänge im Film unterhalb des Schmelzpunktes machen sich ebenfalls in der Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten bemerkbar.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Gregor, H. P. und *H. Schonhorn* (Dept. of Chem., Polytechnic Inst. Brooklyn, N. Y., USA). **Mehrfachschichten-Membranelektroden. 2. Herstellung und Anwendung in Konzentrations-Doppelzellen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3911–3915, 1959.)

Auf die beiden zusammengehörenden Bruchflächen eines Glasplättchens werden Mehrfachschichten von Ca-, Ba- oder Fe(III)-Salzen langkettiger Fettsäuren oder anderer Säuren aufgebracht. Nach Zusammenfügen der beiden Bruchstücke unter mäßigem Druck bilden die beiden zwischen den Bruchflächen eingeschlossenen Mehrfachschichten eine Membran, durch welche die entsprechenden Ionen aus angrenzenden Lösungen in der Richtung senkrecht zur Orientierungsachse der langen Paraffinketten hindurchdiffundieren können. Mit diesen Membranen lassen sich Konzentrationsketten bezüglich der entsprechenden Kationenart herstellen. Die hiermit gemessenen Potentiale stimmen gut mit denen überein, die sich theoretisch für ideale, für die Ionenart selektive Membranen ergeben. Der Widerstand der Membranen liegt im Bereich von 10^7 bis $10^8\ \Omega$ bei einer exponierten Fläche von etwa 2 cm $\times$ 2500 Å.

H. Lange (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Jain, P. C. u. *S. N. Banerji* (Chem. Lab., Univ., Saugar, Indien). **Untersuchungen an Chrom-Wolframat-Sol. 3. Änderungen in Extinktion, p_H-Wert und elektrischer Leitfähigkeit von kolloidem Chromwolframat-Sol während der Koagulation bei verschiedenen Stufen der Dialyse.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 232–328, 1959.)

Der Mechanismus der Koagulation von Chromwolframat-Sol durch Kaliumsulfat wird diskutiert an Hand der experimentellen Ergebnisse, die man aus Extinktionsmessungen, p_H-Bestimmungen und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erhielt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noninski, H. (Inst. f. chem. Technol., Sofia, Bulgarien). **Periodische Fällung bei Gegenwart von fertigen Kristallkernen.** (Himija i. industrija **30**, 75–79, 1958; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1959**, Nr. 1, S. 11.)

Die periodische Fällung von $AgNO_3$ durch $K_2Cr_2O_7$ in einem Gelatinemedium, das bereits $Ag_2Cr_2O_7$ in verschiedenen Konzentrationen suspendiert enthielt, wurde untersucht. Durch eine mikroskopische Untersuchung konnte gezeigt werden, daß dann zwischen den sichtbaren *Liesegang*-Ringen eine Reihe von Mikroringen auftritt, wenn die Gelatine noch keine fertigen Kerne enthielt. Sie verschwinden bereits, wenn eine 0,0008%ige Suspension von $Ag_2Cr_2O_7$ zugefügt wird. Ein Auswaschen der sichtbaren *Liesegang*-Ringe vom Rande her setzt ein, wenn die Konzentration der Suspension höher wird; dieses Auswaschen schreitet stufenweise bis zum Zentrum fort, und bei einer Konzentration von 0,04% verschwinden sämtliche Ringe. Wird dann jedoch die Konzentration des $Ag_2Cr_2O_7$ weiter erhöht, so treten erneut Ringe auf. Bei einer Konzentration von 0,07% verschwinden sie wieder, um auch bei höheren Konzentrationen nicht mehr aufzutreten. Das Verschwinden der Ringe vom Rande aus wird durch die Tatsache erklärt, daß um so mehr Zeit zur Ausbildung eines

neuen Ringes notwendig ist, je weiter die Schicht vom Zentrum wegliegt. Es wurde auch gefunden, daß die Form des Niederschlages auch von der Zeit abhängig ist, während der $Ag_2Cr_2O_7$ vor Fällungsbeginn bereits als Keimquelle in der Gelatine suspendiert war. Betrug diese beispielsweise nur eine Stunde, so tritt eine gleichmäßige Fällung ein, während bei 35stündigem Abwarten gut definierte *Liesegang*-Ringe gebildet werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Patani, M. J. u. *P. J. Tatani* (M. G. Sci. Inst., Ahmedabad, Indien). **Verteilung von Elektrolyten längs einer semipermeablen Membran bei Gegenwart von kolloidem Siliciumdioxyd.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 388–390, 1959.)

Der Hydratationszustand in einem SiO_2-Sol wurde aufgeklärt durch Untersuchung der Verteilung von als Bezugssubstanz zugefügtem Natriumchlorid längs einer semipermeablen Membran aus Kollodium. Wurde der Einfluß des Membrangleichgewichtes vernachlässigt, so betrug die Hydratation 33,3 Mol H_2O je Gramm Kolloid. Durch Prüfung der Adsorption von Ammoniumionen durch die Kolloide wurde die Teilchenladung berechnet: man fand im Durchschnitt 0,14 Mol NH_4-Ionen je Gramm Kolloid.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Prakash, S. u. *A. H. Ghosh* (Chem. Labs., Univ., Allahabad, Indien). **Einfluß von Ultraschallwellen auf Gold-Hydrosol.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 396 bis 398, 1959.)

Ein durch die Reduktion von Goldchlorwasserstoffsäure mit Formaldehyd hergestelltes Goldhydrosol wurde Ultraschallwellen der Frequenz 1 MHz und der Stärke 225 W/cm² ausgesetzt. Es zeigte sich, daß sich durch die Ultraschallwellen in gleicher Weise wie durch Elektrolyte eine Koagulation des Sols erreichen läßt. Letztere ist von einer Farbänderung des Sols begleitet. Das ziegelrote Sol flockt unter Bildung von Sekundäraggregaten, die Farbe ändert sich dabei über violett in blau, dann tritt eine leichte Trübung ein, und schließlich erfolgt Niederschlag von schwarzen Teilchen aus Gold. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Schulman, J. H., W. Stoeckenius und *L. M. Prince* (School of Mines, Columbia Univ.; Dept. of Cytology, Rockefeller Inst. for Medical Res., New York, N.Y.; Emulsion Div., Reichhold Chemicals, Inc., Elizabeth, N. J., USA.) **Bildungsmechanismus und Struktur von Mikroemulsionen, untersucht durch Elektronenmikroskopie.** (J. Physic. Chem. **63**, 1677–1680, 1959.)

Die Struktur von optisch isotropen transparenten Emulsionen konnte bisher nur indirekt ermittelt werden (s. *Bowcott* und *Schulman*, Ref. Kolloid-Z. **143**, 107, 1955). Die Emulsionen werden hergestellt, indem eine Mischung aus einem wasserlöslichen grenzflächenaktiven Stoff, z. B. einer Seife, aus einem in Wasser praktisch unlöslichen amphiphilen Stoff und einem unpolaren Öl mit Wasser bis zur Transparenz titriert wird. Es wird angenommen, daß für die Bildung der Mikroemulsionen ein Eindringen von Molekülen des Öls in die geordnete Struktur der gemischten Mizellen aus dem grenzflächenaktiven und dem amphiphilen Stoff und damit eine Aufhebung des Ordnungszustandes und eine Lockerung der Struktur, welche ein unbegrenztes Quellen der Mizellen erlaubt, wesentlich ist. Das Eindringen ist nur möglich durch Wechselwirkung von geraden Ketten oder von Ringsystemen untereinander. Die aus Seifen bei geeignetem p_H-Wert gebildeten sauren Salze können gleichzeitig die Rolle des amphiphilen Stoffes mit übernehmen. Die Aufhebung des Ordnungszustandes wird auch durch Anwendung von Seifen mit großen Kationen, z. B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol-Seifen, begünstigt. Bei Anwesenheit von Doppelbindungen in der Ölphase konnten Mikroemulsionen mit Osmiumtetroxyd fixiert und im Elektronenmikroskop untersucht werden. Sie bestehen erwartungsgemäß aus kugelförmigen Tröpfchen, deren Größe um so einheitlicher ist, je kleiner sie sind.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Dobiáš, B., J. Spurný u. *E. Freudlová* (Inst. f. Organ. Chem., Abt . f. Flotation, Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR. u. Inst. f. Mineral., T.H. f. Chem., Praha, ČSR). **Studium der Phasengrenzpotentiale Mineral/Lösung für Zwecke der Flotationsforschung. 3. Studium des Verhaltens eines anionischen und eines kationischen Sammlers in der Zwischenphase zwischen α-Korund und der Sammlerlösung.** (Coll. Czech. Slov. Chem. Comm. **24**, 3668–3677, 1959.)

Untersucht wurden der Einfluß des p_H-Wertes der Sammlerlösung auf den Flotierbarkeitsindex und das ζ-Potential des α-Korunds, der Einfluß der Kontaktzeit zwischen Sammler und Mineraloberfläche auf die Änderung des Flotierbarkeitsindex und des ζ-Potentials sowie der Einfluß der Konzentration der Sammlerlösung auf die Änderung des ζ-Potentials. Diskutiert wird die Bildung der Ladung auf der Oberfläche des Korunds in Abhängigkeit vom p_H-Wert, ebenso der Bindungsmechanismus für den anionischen und den kationischen Sammler an der Mineraloberfläche. Es zeigte sich, daß bei gegebenem p_H-Wert die Art des adsorbierten Sammlerions durch Wert und Vorzeichen des ζ-Potentials bestimmt ist. Die Existenz einer elektrischen Doppelschicht bildet eine wesentliche Voraussetzung für die Wechselwirkung zwischen diesen Sammlerionen und der Oberfläche des Minerals. Man fand, daß die elektrokinetischen Erscheinungen an der Phasengrenze Mineral/Lösung in direkter Beziehung zu den Oberflächenerscheinungen stehen und in ihnen sich die Bedingungen des dreiphasigen Flotationssystems Mineral/Lösung/Luft widerspiegeln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gründer, W. (Berlin). **Staubtechnik.** (Z. VDI **101**, 613–617, 1959.)

Unter Bezug auf 53 Schrifttumsangaben wird der neueste Stand der Staubtechnik umrissen. Eingegangen wird auf Staubmeßwesen, insbesondere Luftstrahl-Prüfsiebe, Sedimentationswaage nach *Bachmann* und Groß-Staubmeßgeräte, Staubmorphologie, Staubhygiene und Staubtechnologie.

F. Peters (Hagen/W).

Marowietz, H.-J. (Zellidja-Boubker/Marokko). **Ein Beitrag zur Lösung des Problems der Chromit-Flotation.** (Erzmetall **12**, 309–368, 1959.)

Nach einer Übersicht über frühere Versuche der Chromit-Flotation an Hand des Schrifttums werden die Eigenschaften der Chromit-Erzminerale in

flotativer Hinsicht besprochen. Weiterhin werden Flotationsversuche an Reinstchromit mit verschiedenen kation- und anionaktiven Sammlern beschrieben. Von Dispersions- und Flotationsversuchen mit Chromerz werden Versuchsergebnisse mitgeteilt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Singewald, A. (Neuhof Krs. Fulda). **Über den Zusammenhang zwischen Flotation und Löslichkeit von Salzmineralen. Diskussion zu einer neuen Theorie der „selektiven Flotation löslicher Salze in gesättigten Lösungen".** (Erzmetall **12**, 121–135, 1959.)

Eine neue Theorie zur Flotation löslicher Salze von *Rogers* u. *Schulman* (Preprint of IInd International Conference of Surface Activity, London 1957, Vol. II, S. 330/38) wird lediglich referiert und kritisch diskutiert. An Hand von eigenen Flotationsversuchen mit besonders ausgesuchten Salzmineralen konnten die Regeln widerlegt werden, daß nur Salzminerale mit positiver Lösungsenthalpie Sammler anlagern und damit flotieren können, sowie daß die selektive Flotation mit einem bestimmten Sammlertypus lediglich vom Betrag der Lösungsenthalpie des betreffenden Salzes abhängig sei. Weiterhin wird auf 2 spezielle Mechanismen für die selektive Haftung der Flotationsmittel an den Kristallen eingegangen, die von *Rogers* auf die unterschiedliche Kristallhydratisierung und verschieden starke Hydrolysierbarkeit der Sammlertypen zurückgeführt werden. Sie versprechen bei näherer Untersuchung zumindest für Einzelfragen gewisse Schlüsse über den Flotationsprozeß.
F. Peters (Hagen/W.)

Spurný, J. u. *B. Dobiás* (Inst. f. Organische Chemie, Abtl. für Flotation, Tschechoslowakische Akad. d. Wiss., Praha, ČSR.) **Studium der Phasengrenzpotentiale Mineral/Lösung für Zwecke der Flotationsforschung. 2. Verfolgung der Änderungen des ζ-Potentials mittels der Funktion F_ζ.** (Coll. Czech. Slov. Chem. Comm. **24**, 3663–3667, 1959.)

Zur Vereinfachung der Berechnung der Ladungsdichte σ auf der Oberfläche suspendierter Teilchen und des zugehörigen ζ-Potentials aus den mittels der Sedimentationsmethode berechneten Werten bei der Untersuchung des elektroviskosen Effektes feiner Suspensionen wurden die Funktionen F_ζ und F_σ abgeleitet. Die Gültigkeit dieser Funktionen wurde am Beispiel von Barytsuspensionen demonstriert. Die sich bei Heranziehung dieser Funktionen zur Auswertung der Meßergebnisse ergebenden Vereinfachungen für die experimentelle Arbeit werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Becher, P. (Chem. Res. Dept., Atlas Powder Comp., Wilmington, Del., USA). **Nichtionogene oberflächenaktive Verbindungen. 1. Kritische Micellbildungskonzentrationen von wasserlöslichen Ätheralkoholen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1675–1676, 1959.)

Nach der von *Ross* und *Olivier* (s. vorst. Ref.) beschriebenen Methode werden die kritischen Micellbildungskonzentrationen c_0 für Reihen von Äthylenoxyd (ÄO)-addukten an Lauryl-, Stearyl-, Oleyl- und Tridecylalkohol (letzterer aus der Oxosynthese) sowie an Sorbitanmonolaurat mit verschiedener Zahl R der ÄO-Gruppen pro Molekül ermittelt. Zwischen R und c_0 besteht die Beziehung $\log c_0 = A + BR$; hierbei ist B eine von der Art der hydrophoben Gruppe abhängige Konstante, während A überraschenderweise für alle untersuchten Reihen denselben Wert hat, ausgenommen die Reihe mit Sorbitanmonolaurat.
H. Lange (Düsseldorf)

Götz, K. G. und *K. Heckmann* (Max-Planck-Inst. f. physik. Chem., Göttingen). **Micellform und Struktur micellarer Phasen. Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen. 2.** (Z. physik. Chem. N. F. **20**, 42–52, 1959.)

Wie in zwei früheren Arbeiten derselben Autoren (Ref. Kolloid-Z. **159**, 151, 1958 und **162**, 159, 1959) eingehend ausgeführt wurde, kann bei anisodimensionalen, elektrisch geladenen Teilchen mit Hilfe der Strömungsanisotropie entschieden werden, ob die Teilchen stäbchen- oder plättchenförmig sind. Außerdem kann eine scheinbare Teilchengröße berechnet werden, welche eine obere Grenze für die wirkliche Größe ist. Messungen an Cetyltrimethylammoniumbromid und an Natriumoleat bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen – zwischen 10 und 28 Gewichts-% – ergaben, daß die Micellen Stäbchenform haben. Sie sind strömungsstabil und unverknäuelt. Ihre scheinbare Länge nimmt mit steigender Konzentration stark zu. Die Zunahme läßt sich über die optisch bestimmbare Phasengrenze zwischen micellarer Lösung und „middle soap" hinaus verfolgen. Daraus ergibt sich, daß ein stetiger Übergang zwischen den Strukturelementen der beiden Phasen stattfindet. Eine Verkleinerung der Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Gruppen durch Solubilisation wasserunlöslicher organischer Stoffe oder durch Zugabe von Salzen hat erwartungsgemäß einen erheblichen Anstieg der scheinbaren Micellenlänge und des Anisotropieeffektes zur Folge.
H. Lange (Düsseldorf)

Martin, W. H. und *A. van Winkle* (Dept. of Chem., Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Eine Untersuchung der Überführungsmethode zur Bestimmung der Gegenionenassoziation mit Polyelektrolyten und die Anwendung auf Poly-4-vinyl-N,n-butylpyridiniumbromid in Bromwasserstoff-Lösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1539–1544, 1959.)

Die Berechnung des Ionisationsgrades α von Polyelektrolytlösungen unterliegt gewissen Einschränkungen, die im einzelnen diskutiert werden. Einigermaßen genaue Werte können erhalten werden, wenn die Beweglichkeiten des Polyions und des Gegenions nicht allzu verschieden sind, und wenn die Konzentration eines zugesetzten Salzes unter 0,05 n liegt. Bei dem in der Überschrift genannten System treten wegen des großen Unterschiedes in den Beweglichkeiten des Polykations und des Wasserstoffions bei endlichen HBr-Konzentrationen beträchtliche Fehler durch den Mischungseffekt nach *Onsager* und *Fuoss* auf. Bei Abwesenheit von HBr ergibt die Extrapolation auf verschwindende Konzentration des Polyelektrolyten $\alpha = 0{,}57$. Bei steigender Konzentration nimmt α bis zu einem konstanten Wert von 0,25 ab.
H. Lange (Düsseldorf)

Mysels, K. J. und *L. H. Princen* (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Lichtstreuung durch Laurylsulfatlösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1696–1700, 1959.)

Die Lichtstreuung einer Reihe von Lösungen von Natriumdodecylsulfat in Wasser und in wäßrigen NaCl-Lösungen sowie von Lithium- und

Tetramethylammoniumdodecylsulfat wurde gemessen. Dabei wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, gewisse Fehlermöglichkeiten bei früheren Messungen auszuschalten. Aus den erhaltenen Daten wurden die effektive Ladung und der Assoziationsgrad der Micellen berechnet, wobei die Dimerisation der Einzelionen in Betracht gezogen wurde. Das Durchschnittsgewicht der als polydispers betrachteten Micellen ändert sich nur wenig mit der Dodecylsulfatkonzentration, steigt aber mit zunehmender Salzkonzentration erheblich an. Das Micellengewicht wird beim Austausch des Na^+ durch Li^+ nur wenig verändert, während es durch Einführung des Tetramethylammoniumions beträchtlich erhöht wird. *H. Lange* (Düsseldorf)

Princen, L. H. und *K. J. Mysels* (Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Einfluß von Laurylalkohol auf die Lichtstreuung durch Natriumdodecylsulfat.** (J. Physic. Chem. **63**, 1781 bis 1782, 1959.)

Die Lichtstreuung micellarer Lösungen von Natriumlaurylsulfat (NaLS) mit einem geringfügigen Gehalt an Laurylalkohol (LOH) steigt beim Verdünnen im Bereich der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) plötzlich steil bis zu einem spitzen Maximum an. Die Trübung wird der Ausfällung eines Komplexes mit der Zusammensetzung LOH · 2 NaLS zugeschrieben, dessen Löslichkeitsprodukt $(LOH) \cdot (Na^+)^2 \cdot (LS^-)^2$ in der Größenordnung 10^{-18} liegt. Beim Maximum beträgt die Konzentration 0,197%; sie wird als die cmc des gemischten Systems angesehen.

H. Lange (Düsseldorf)

Ross, S. und *J. P. Olivier* (Dept. of Chem., Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y., USA). **Eine neue Methode zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentrationen nichtionisierter Assoziationskolloide in wäßrigen oder nicht-wäßrigen Lösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1671–1674, 1959.)

Die Methode beruht darauf, daß Jod im gelösten Zustand bei gleichzeitiger Anwesenheit von Micellen nichtionogener oberflächenaktiver Stoffe eine Farbänderung erleidet, die mit der Bildung eines Komplexes aus Jod und Micellen mit einem Absorptionsmaximum bei 360 mμ zusammenhängt. Trägt man die Extinktion bei 360 mμ für konstante Jodkonzentration gegen die Konzentration des nichtionogenen Stoffes auf, erhält man zwei lineare Kurvenäste, die sich bei einer Konzentration schneiden, die mit der nach anderen Methoden ermittelten kritischen Micellbildungskonzentration (CMC) übereinstimmt. Die Methode ist für wäßrige und nichtwäßrige Lösungen anwendbar, und zwar auch bei Anwesenheit gefärbter Verunreinigungen. Aus der Existenz eines isosbestischen Punktes zwischen den Absorptionsmaxima für reines Jod und für den Komplex wird geschlossen, daß das gelöste Jod sich im Gleichgewicht mit dem in den Mizellen komplex gebundenen Jod befindet, und daß nur ein Typ eines solchen Komplexes vorliegt. Weiterhin wird aus der Tatsache, daß die Extinktion bei 360 mμ auch schon unterhalb der CMC mit steigender Konzentration ein wenig zunimmt, geschlossen, daß auch hier schon einzelne Micellen vorliegen.

H. Lange (Düsseldorf)

Meguro, K. u. *T. Kondo* (Nezu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerima-ku, Tokyo, Japan). **Die Einflüsse des Gegenions auf die kritische Konzentration der Micellenbildung (CMC). 2. Kationenseifen.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 818–821, 1959.)

Der Einfluß der Gegenionen auf die Micellenbildung in wäßrigen Lösungen von Kationenseifen wurde untersucht. Dodecylpyridiniumchlorid, -bromid und -jodid wurden synthetisiert. Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und visuell unter Verwendung von Eosin als Indikator wurden die kritischen Konzentrationen der Micellenbildung für diese Substanzen bestimmt. Man fand, daß das Chlorid den größten Wert für die CMC, das Jodid den kleinsten Wert hat. Die Effekte von Salzzusätzen auf die Micellenbildung wurde für diese Detergentien ebenfalls untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meguro, K. u. *T. Kondo* (Nezu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerima-ku, Tokyo, Japan). **Die Einflüsse des Gegenions auf die kritische Konzentration der Mizellenbildung (CMC). 3. Einfluß von Salzzusätzen auf die Leitfähigkeitskurven von ionogenen grenzflächenaktiven Substanzen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 821–823, 1959.)

Die Werte für die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen ionogener grenzflächenaktiver Substanzen in Wasser wurden bei Gegenwart anorganischer Salze bestimmt. Die beobachteten Ergebnisse lassen sich plausibel erklären, wenn man einen Ionenaustausch zwischen den Gegenionen der jeweiligen grenzflächenaktiven Substanz und den Ionen der zugesetzten Salze voraussetzt. Die Methode des „Salzzusatzes" zur Untersuchung der Wirkungen des Gegenions auf die Micellenbildung bei ionogenen grenzflächenaktiven Substanzen wird kritisch diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meguro, K. u. *T. Kondo* (Nezu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerima-ku, Tokyo, Japan). **Die Einflüsse des Gegenions auf die kritische Konzentration der Micellenbildung (CMC). 4. Einfluß der Größe des Gegenions.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 823–825, 1959.)

Der Einfluß der Größe des Gegenions auf die kritische Konzentration der Micellenbildung wurde untersucht. Die Dodecylsulfate mit den folgenden Kationen: Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraäthylammonium, Tetrabutylammonium, 1,6-Hexan-N,N''-bis-Trimethylammonium wurden synthetisiert. Für diese Substanzen wurden die CMC-Werte konduktometrisch und nach der Farbstoff-Indikator-Methode bestimmt. Man fand, daß der Wert der CMC um so kleiner ist, je größer das Gegenion, ferner daß zwischen beiden Größen eine lineare Beziehung besteht. Die Meßergebnisse werden hinsichtlich ihrer Beziehung zum Mechanismus der Micellenbildung bei den untersuchten grenzflächenaktiven Substanzen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Aoki, K. (Chem. Lab., Nagoya City Univ.-Mizuho-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Pferdeserumalbumin und Na-Dodecylsulfat in der Ultrazentrifuge.** (J. Physic. Chem. **63**, 1336–1337, 1959.)

Elektrophoretische Untersuchungen an diesem System ergaben, daß bei $p_H = 6{,}8$ verschiedene

NEU!

Zeitschrift für Ernährungswissenschaft

Journal of Nutritional Sciences — Journal des Sciences de la Nutrition

Unter Mitwirkung von

E. Abramson-Stockholm, *K. Bernhard*-Basel, *J. Brüggemann*-München, *H. Dam*-Kopenhagen, *W. Droese*-München, *A. Hock*-Berlin, *J. Kuprianoff*-Karlsruhe, *W. Lenkeit*-Göttingen, *H. Malmros*-Lund, *R. Nicolaysen*-Oslo, *L. Schmid*-Wien und *A. I. Virtanen*-Helsinki

Herausgegeben von

Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang,** Direktor des Physiologisch-chemischen Universitätsinstitutes Mainz

Die Zeitschrift erscheint zunächst zwanglos nach Bedarf in einzeln berechneten Heften zu je etwa 60–80 Seiten. 4 Hefte bilden einen Band. Abonnementspreis pro Heft ca. DM 10,—
Band 1, Heft 1 (April 1960): 60 Seiten mit 14 z. T. farbigen Abbildungen und 33 Tabellen. Abonnementspreis DM 10,—, Einzelpreis DM 12,— zuzüglich Porto

Aus dem Inhalt von Band 1:

K. Bernhard u. Mitarb. (Basel): Fütterungsversuche an Ratten mit umgeesterten Fetten

K. Bernhard u. Mitarb. (Basel): Zur Verteilung körperfremder Fettsäuren im Tierkörper

C. L. Brechter (Lund): Über den Einfluß der Zufuhr verschiedener Fettarten auf das Serumcholesterin bei Hähnchen

J. Brüggemann (München): Untersuchungen über die Eiweißqualität von Sojaextraktionsschroten

H.-K. Gräfe (Potsdam-Rehbrücke): Effektiver Lebensmittelverbrauch in der Werksessenverpflegung bei Schwer- und Schwerstarbeitern unter kalorischem Blickpunkt

K. Lang (Mainz): Einführung / Indroduction

K. Lang u. Mitarb. (Mainz): Die biologische Wertigkeit von Walfleisch

H. Malmros u. Mitarb. (Lund): Die Bedeutung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere für den Cholesterinstoffwechsel und als Schutz gegen Atherosklerose

J.-G. Rausch-Stroomann u. Mitarb. (Hamburg): Untersuchungen über die Eisenresorption bei Gastroduodenitis

P. R. Raine et ae. (Helsinki): Histopathological Changes in Rats and Pigs fed Rapeseed Oil

H. Schön u. Mitarb. (Erlangen): Untersuchungen über die Katogenese aus verschiedenen nahrungsüblichen Fetten

B. Vajić u. Mitarb. (Zagreb): Der Protein-, Hämoglobin- und Tryptophangehalt des Blutes bei Ernährung mit angereichertem Maismehl und mit Milch im Vergleich zu überwiegender Maisernährung

G. Verdonk (Gent): Le travailleur et son alimentation en collectivité

sowie Buchbesprechungen und Mitteilungen

Supplement 1

enthält die Vorträge und Diskussionen des auf Einladung der Europäischen Codex-Kommission vom 27.—28. 5. 1960 in Wien stattfindenden **Internationalen Symposions über Mineralstoffwechsel**

Diese Supplementa werden den Beziehern im Abonnement automatisch geliefert. Sie erscheinen zwanglos und sind der kritischen Darstellung geschlossener aktueller Themen vorbehalten

Ergänzend zur Zeitschrift erscheinen im gleichen Verlag:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

Eine Monographiensammlung aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihrer Teildisziplinen

Bisher erschienen die Bände 1, 2 und 4; die Bände 3, 5 und 6 befinden sich in der Herstellung und werden voraussichtlich 1960 erscheinen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung

Diese Sammlung ist vorwiegend der Publikation der Vorträge und Diskussionen der von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung veranstalteten wissenschaftlichen Symposien vorbehalten

Bisher erschienen die Bände 1–4; die Bände 5–7 befinden sich in der Herstellung und werden voraussichtlich 1960 erscheinen

Probehefte der Zeitschrift und Prospekte über diese und die erwähnten Schriftenreihen stehen auf Anforderung kostenlos zur Verfügung

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

FILED IN STACKS
24 Jun 1960

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany